

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 5910

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

ACADEMIE DE PARIS

par

Ephraïm COHEN NIR

Maitre - ès - Sciences Aéronautiques

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

Etude de systèmes propergoliques: Combustion de perchlorate
ou de nitrate d'ammonium chargé d'aluminium, de magnésium
ou de bore.

soutenue le 25 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

Président

G. PANNETIER

M. BARRERE

} Examinateurs

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 5910

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

ACADEMIE DE PARIS

par

Ephraïm COHEN NIR

Maitre - ès - Sciences Aéronautiques

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

Etude de systèmes propergoliques: Combustion de perchlorate
ou de nitrate d'ammonium chargé d'aluminium, de magnésium
ou de bore.

soutenue le 25 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

Président

G. PANNETIER

M. BARRERE

}
Examineurs



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué avec le concours et le support scientifique de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales.

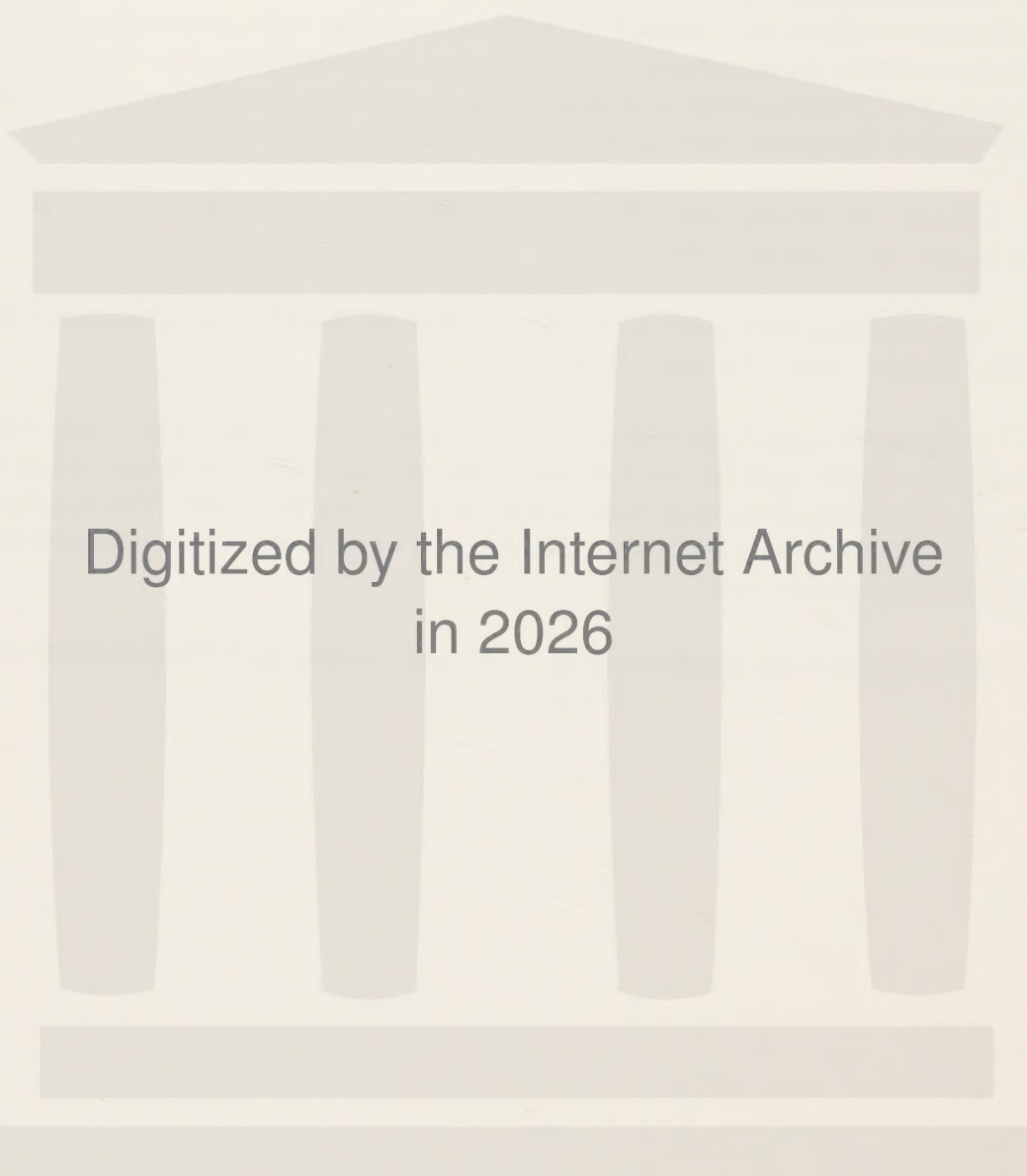
Je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur M. BARRERE, Adjoint Scientifique au Chef du Département Etudes de Synthèse à l'O.N.E.R.A., pour s'être intéressé avec toute sa bienveillance et sa haute compétence aux recherches que j'ai effectuées sous sa direction. Etant à l'origine de mon travail, il en a suivi le développement et je me plais à le remercier tant pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués que pour la patience dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Monsieur le Professeur LAFFITTE m'a fait l'honneur de s'intéresser à cette étude et d'accepter de présider le jury : je l'en remercie très vivement.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur PANNETIER qui a bien voulu prendre la responsabilité de ce travail et accepter de faire partie de mon jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur l'Ingénieur Général de l'Armement de JENLIS, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, qui a mis à ma disposition les installations du Laboratoire de Chimie de son établissement ainsi qu'à Monsieur M. DUCROS, Chef du Laboratoire de Chimie de l'ENSTA, pour sa bienveillance à l'égard de mon travail et pour l'aide importante qu'il m'a apportée tout au long de cette étude.

Merci enfin à toutes les personnes de l'ENSTA qui ont contribué à l'impression de cette thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556024_0028

A mon Maître

Monsieur Marcel BARRERE

En hommage de ma profonde

et respectueuse reconnaissance

SOMMAIRE

Le but de cette recherche est d'analyser puis d'expliquer les différents processus de combustion de systèmes propergoliques composés d'un comburant solide et d'un métal pulvérulent hautement énergétique. Ce schéma de combustion hétérogène se rapproche de la combustion de propergols solides composites. Les comburants étudiés sont le perchlorate et le nitrate d'ammonium et les métaux sont l'aluminium, le magnésium et le bore.

La première partie est consacrée à l'étude de la pression limite de combustion autonome de perchlorate d'ammonium (P.A.). Plusieurs propriétés physiques de l'échantillon de P.A. ont été étudiées : masse volumique de l'éprouvette comprimée, aire de la surface de combustion, température initiale de l'échantillon, durée de compression, granulométrie initiale des grains du P.A. ainsi que l'influence d'un additif (Cu_2O). Les résultats expérimentaux relatifs à la pression limite de combustion du P.A. sont comparés avec ceux obtenus par d'autres chercheurs.

La deuxième partie est relative à la combustion de différents mélanges comprimés de perchlorate ou de nitrate d'ammonium et d'aluminium, de magnésium ou de bore. Elle porte sur les lois de vitesse de combustion de ces mélanges à haute et basse pression, les pressions limites de combustion, la structure de la zone de combustion et de la surface, l'influence des catalyseurs sur la combustion du comburant et du métal, l'énergie engendrée par la combustion et l'étude de résidus métalliques.

PLAN

	Pages
1 - INTRODUCTION	1
2 - METHODES EXPERIMENTALES	5
3 - PRESSION LIMITE DE COMBUSTION AUTONOME DE PERCHLORATE D'AMMONIUM	7
3.1 - Généralités	7
3.2 - Influence de la densité de l'échantillon	9
3.3 - Influence de l'aire de la surface de combustion	12
3.4 - Influence du temps de compression de l'échantillon	13
3.5 - Influence de la granulométrie initiale du P.A.	13
3.6 - Influence de la température initiale de l'éprouvette	14
3.7 - Combustion simultanée de deux échantillons	16
3.8 - Interprétation théorique	17
3.8.1 - Analyse des conditions limites à la déflagration du P.A.	17
3.8.2 - Influence de certains paramètres sur la pression limite de déflagration	19
3.9 - Influence des catalyseurs	22
4 - COMBUSTION DES PARTICULES METALLIQUES	25
4.1 - Aluminium	25
4.2 - Magnésium	30
4.3 - Bore	31
5 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/ALUMINIUM	33
5.1 - Vitesse de combustion des mélanges P.A./Al	33
5.1.1 - Généralités	33
5.1.2 - Influence de la pression	34
5.1.3 - Influence de la granulométrie du P.A.	35
5.1.4 - Influence du rapport de mélange	35
5.1.5 - Influence de l'oxyde cuivreux	36

	Pages
5.1.6 - Influence de la granulométrie de l'aluminium	37
5.1.7 - Bore comme promoteur dans les mélanges P.A./Al	38
5.1.8 - Vitesse de régression du P.A. chargé en métal - Interprétation des résultats	39
5.2 - Figeage de la combustion de l'aluminium	43
6 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/MAGNESIUM	45
6.1 - Vitesse de combustion des mélanges P.A./Mg	45
6.2 - Pression limite de combustion des mélanges P.A./Mg	46
6.3 - Nature de la surface de combustion à basse pression	46
7 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/BORE	49
8 - COMBUSTION DES MELANGES NITRATE D'AMMONIUM/ALUMINIUM, MAGNESIUM, BORE	51
9 - CONCLUSIONS	55
REFERENCES	59
FIGURES	65
TABLEAUX	

NOMENCLATURES

a	- diffusivité thermique	cm^2/s
c	- chaleur spécifique du solide	$\text{cal/g}^\circ\text{K}$
c_p	- chaleur spécifique du gaz	$\text{cal/g}^\circ\text{K}$
C_j	- fraction massique	
d_p	- diamètre de particule (goutte)	μ
E_a	- énergie d'activation	cal/g
h	- coefficient de convection	$\text{cal/cm}^2\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{K}$
Δh	- enthalpie	cal/g
Δh_c	- chaleur de combustion	cal/g
R	- constante de combustion de la goutte métallique	cm^2/s
L	- chaleur de gazéification du P.A.	cal/g
L_{fus}	- chaleur de fusion	cal/g
L_v	- chaleur de vaporisation	cal/g
$\dot{m}$	- débit unitaire	$\text{g/cm}^2\cdot\text{s}$
M_j	- masse moléculaire d'espèce j	g/mole
Nu	- nombre de Nusselt	
p	- pression	atm
p_j	- pression partielle d'espèce j	atm
P_L	- pression limite	atm
q	- flux de chaleur	$\text{cal/cm}^2\cdot\text{s}$
$\dot{q}_c$	- pertes d'énergie par conduction	$\text{cal/cm}^2\cdot\text{s}$
$\dot{q}_R$	- pertes d'énergie par rayonnement	$\text{cal/cm}^2\cdot\text{s}$
Q_g	- chaleur libérée par la réaction en phase gazeuse	cal/g
R	- constante des gaz parfaits	$\text{cal/g}^\circ\text{K}$
S	- surface, aire de la surface de combustion	cm^2
t_{all}	- délai d'allumage	s
T_{all}	- température d'allumage	$^\circ\text{K}$

T_c	- température à l'intérieur de l'enceinte	$^{\circ}\text{K}$
T_f	- température de la flamme	$^{\circ}\text{K}$
T_{fus}	- température de fusion	$^{\circ}\text{K}$
T_o	- température ambiante	$^{\circ}\text{K}$
T_s	- température à la surface de combustion	$^{\circ}\text{K}$
v_b	- vitesse de combustion	cm/s
V_m	- volume du métal	cm^3
V_o	- volume de l'oxyde formé	cm^3
$\dot{W}$	- taux de réaction	$\text{g/cm}^3\text{-s}$
γ	- concentration massique	$\%$
β	- sensibilité à la température de la vitesse de combustion	$1/^{\circ}\text{K}$
δ	- distance entre deux éprouvettes	cm
ρ	- masse volumique	g/cm^3
λ	- conductibilité thermique du solide	$\text{cal/cm-s-}^{\circ}\text{K}$
λ_g	- conductibilité thermique des gaz	$\text{cal/cm-s-}^{\circ}\text{K}$
φ	- gradient de température	$^{\circ}\text{K/cm}$
ϕ	- diamètre des grains de P.A.	μ
ξ	- porosité	
V	- volume de l'échantillon	cm^3
v_j	- coefficient stoechiométrique d'espèce j	

1 - INTRODUCTION

Dans les propergols composites modernes, le comburant est un sel minéral oxygéné dispersé dans une masse de haut polymère, dont le rôle est d'assurer la cohésion de l'ensemble et de servir de réducteur. A ces deux constituants de base on ajoute quelques substances destinées à améliorer les propriétés énergétiques et mécaniques du propergol. Parmi elles on trouve des combustibles métalliques finement divisés, incorporés dans le liant plastique avec le comburant. L'adjonction de ces métaux hautement énergétiques comme le béryllium, l'aluminium, le bore, le magnésium et le lithium dans la masse du propergol présente un avantage en raison de l'importance de la chaleur de combustion libérée par le métal avec l'oxygène, ce qui a pour effet d'élever la température de fin de combustion et par conséquent l'impulsion spécifique. De plus, l'emploi de ces métaux augmente la densité du propergol et dans certains cas ils contribuent à améliorer la stabilité de la combustion. Cependant le gain d'impulsion spécifique effectif ne correspond pas toujours au gain escompté en raison de la présence dans les gaz brûlés d'une phase condensée importante. Les pertes sont alors d'autant plus sensibles que les dimensions des particules et la quantité d'imbrûlés sont plus grandes. Ce problème a donné naissance à de nouveaux sujets de recherches en particulier sur la combustion de l'aluminium.

Les comburants pour des raisons de commodité ou de prix de revient se limitent pratiquement aux perchlorates et aux nitrates. Les premiers sont généralement plus riches en oxygène et permettent donc la réalisation de propergols plus énergétiques. Le perchlorate de loin le plus utilisé actuellement est le perchlorate d'ammonium (P.A), il a fait l'objet de très nombreux travaux de recherches puisque dans certains domaines de pression il pilote la vitesse de régression du propergol.

En général, le fait d'introduire un métal pulvérulent dans le propergol solide ne modifie pas les caractéristiques de la combustion et en particulier la vitesse de combustion. Les gouttelettes métalliques brûlent en effet assez loin de la surface de combustion dans un milieu oxydant. Pour cette raison, la plupart des travaux publiés sont relatifs au mécanisme de la combustion des particules métalliques introduites séparément dans un gaz comburant. Les caractères de l'allumage et de la combustion d'une seule particule ont été étudiées en fonction de la température, la pression et la composition du milieu oxydant entourant le métal.

Dans la littérature, deux modèles de combustion de la particule métallique ont été proposés par suite de la présence d'une phase condensée dans les produits de combustion.

Se basant sur l'apparition des bulles d'oxyde BARTLETT et ses collaborateurs [1] ont proposé le modèle suivant : une bulle d'alumine (Al_2O_3) enrobe la particule et la combustion s'effectue par diffusion de l'aluminium à travers cette bulle liquide. BRZUSTOWSKI et GLASSMAN [2], d'après leurs observations micrographiques, ont proposé un modèle selon lequel la combustion de la particule d'aluminium est contrôlée par un mécanisme de diffusion en phase gazeuse; la zone de la réaction est alors détachée de la surface de la goutte. DREW et ses collaborateurs [3] [4] ont obtenu par une technique de figeage de la combustion des microphotographies de particules d'aluminium à différents stades de la combustion. Leurs photos montrent la présence des très fines particules constituant la traînée d'alumine issue de la goutte

d'aluminium vaporisée. Leur conclusion est en faveur du mécanisme proposé par BRZUSTOWSKI et GLASSMAN. FRIEDMAN et MAČEK [5][6] ont recueilli des bulles d'oxyde fragmentées parmi les résidus de la combustion. Ils expliquent ce fait par la haute concentration d'oxygène dans les gaz brûlés. En raison du déséquilibre entre la pression des vapeurs à l'intérieur de la bulle d'un côté et les forces de tension superficielle de la couche d'oxyde de l'autre côté, un éclatement est possible quoiqu'un examen microscopique de la surface ait fait apparaître une certaine porosité. En l'absence de fragmentation le temps de combustion des particules est sensiblement proportionnel au diamètre de la particule à la puissance 1,5. Cette loi, notent ces auteurs, ne correspond ni à un modèle de la flamme de diffusion gazeuse pour lequel ce temps est proportionnel à d^2 , ni à un modèle dans lequel la diffusion s'effectue à travers une coquille d'oxyde qui donnerait une loi en d .

L'étude de la combustion d'un propergol métallisé en vue de mieux connaître les processus d'allumage des particules et auparavant leur agglomération sur la surface de combustion était cependant souhaitable. WOOD [7] a trouvé que les fines particules d'aluminium ($d < 40 \mu$) s'allument près de la surface du propergol tandis que celles dont le diamètre est supérieur à 80μ ne s'enflamment pas dans la zone de combustion. WATERMEIER [8] et BRULARD [9] ont remarqué une agglomération appréciable de l'aluminium à la surface de combustion ce qui conduisait à la formation de grosses gouttes métalliques. D'après eux, l'agglomération dépend de la pression dans la chambre ainsi que de la granulométrie initiale du métal. POVINELLI et ROSENSTEIN [10] [11] ont examiné la distribution des particules d'alumine, issues de la combustion, en variant la granulométrie des grains de perchlorate d'ammonium. Ils ont constaté que les dimensions des agglomérats sont d'autant plus importantes que les grains sont plus gros. CRUMP [12] a effectué des mesures systématiques de dimensions des agglomérats d'aluminium en fonction de la charge du métal dans le propergol. D'après lui, la dimension de l'agglomérat dépend essentiellement de la quantité d'aluminium présentée dans les interstices laissés entre les cristaux du P.A. Il a obtenu que la taille moyenne des agglomérats varie entre 100 et 300 microns, même dans le cas où les particules d'aluminium, introduites dans le propergol, étaient de 5 microns de diamètre.

L'inflammation des particules de magnésium a été étudiée par CASSEL et LIEBMAN [13] qui ont noté une diminution de la température limite d'allumage lorsque le diamètre de la particule croît. MAČEK et SEMPLE [14] ont étudié la combustion des particules de bore introduites dans des gaz brûlés combustibles dont la température était comprise entre 1 800 et 2 950°K. Ils ont constaté que la combustion de la particule se fait en deux étapes séparées par une extinction momentanée. La durée de la combustion de la particule de bore est bien plus longue que celle relative à une particule analogue d'aluminium ou de béryllium, ce qui indique un mécanisme de combustion différent.

Les nombreuses études relatives à la combustion du perchlorate d'ammonium portent essentiellement sur deux sujets : les mécanismes chimiques de la décomposition du P.A. d'une part et les paramètres qui agissent sur sa vitesse de combustion d'autre part. Les mécanismes proposés sont basés généralement sur l'analyse des produits de combustion refroidis. Cela illustre seulement le processus global de la décomposition des produits de la réaction après refroidissement.

La vitesse de combustion du perchlorate d'ammonium dépend des processus chimiques et physiques complexes tels que la gazéification du solide avec ou sans une réaction en phase condensée, réac-

tions exothermiques successives en phase gazeuse, transfert de chaleur à la surface du solide par conduction et peut-être aussi par diffusion, échanges thermiques par rayonnement entre la surface de combustion, la zone de la flamme et l'atmosphère ambiante, etc.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de la pression, de la granulométrie des grains du P.A., de la température initiale et de catalyseurs sur la vitesse linéaire de régression du perchlorate d'ammonium. La reproductibilité de résultats obtenus par de nombreux chercheurs n'est pas toujours bonne et cela est probablement dû à ce que la température ambiante, à laquelle s'effectuent les expériences, est très proche de la limite d'inflammation du P.A. C'est pourquoi il est difficile à définir, d'après les résultats publiés, une loi précise pour la vitesse de combustion.

JOHNSON et NACHBAR [15] ont développé une théorie unidimensionnelle relative à la déflagration du P.A. pur. Par un ajustement convenable de certains paramètres, cette théorie concorde assez bien avec les résultats expérimentaux obtenus par FRIEDMAN et ses collaborateurs [16] en ce qui concerne la variation de la vitesse de régression avec la pression et la pression limite de combustion autonome de perchlorate d'ammonium. Cependant, la valeur trop élevée de pertes thermiques supposées dans cette théorie a conduit à chercher une autre explication pour la pression limite. C'est ainsi que suivant une suggestion de SUMMERFIELD, JOHNSON et NACHBAR ont essayé de tenir compte de la décroissance de l'énergie libérée, au cours de la réaction en phase gazeuse, par suite de la diminution de la pression. S'il était alors possible de définir la pression limite, par contre d'autres résultats, découlant de cette hypothèse, paraissaient inacceptables, en particulier celui de la vitesse de combustion au voisinage de la pression limite, en raison de la diminution excessive de la température de la zone de combustion. GUIRAO et WILLIAMS [17], montrent à l'aide des calculs théoriques que la température de la surface de combustion diminue avec la pression de sorte qu'à la pression limite elle est sensiblement la même que la température de fusion du perchlorate d'ammonium.

HALL et PEARSON [18] donnent de nombreux résultats relatifs à la pression limite de combustion autonome de P.A. obtenus par plusieurs expérimentateurs. Les résultats diffèrent très largement les uns des autres puisque les valeurs enregistrées s'échelonnent de 19 à 70 atm, selon les conditions expérimentales. Il était donc souhaitable de déterminer les paramètres ayant une influence sur la pression limite de combustion et de les lier avec un critère qui traduirait les résultats fournis par l'expérience, ce qui fait l'objet de la première partie de ce travail. Les paramètres que nous allons étudier concernent particulièrement les propriétés physiques de l'échantillon telles que sa densité par rapport à celle d'un monocristal, l'aire de la surface de combustion, la température initiale de l'éprouvette, la durée de compression, la granulométrie des grains de perchlorate, etc. Nous examinerons ensuite l'effet des additifs sur la pression limite de combustion de P.A.

Les résultats obtenus dans la première partie nous permettront d'établir, dans certaines mesures, les conditions nécessaires à la combustion de comburants solides contenant des métaux hautement énergétiques. En effet ce schéma de combustion hétérogène se rapproche de celui des propergols solides composites. Le but de la deuxième partie de ce travail est donc de préciser, dans le cadre d'un schéma expérimental, les lois de vitesse de combustion à haute et basse pression, les pressions limites de com-

bustion, la structure de la zone de combustion et de la surface, l'influence de la présence des catalyseurs sur la combustion du comburant et celle du métal, l'énergie engendrée par la combustion de ces mélanges; cette partie sera complétée par l'étude micrographique de résidus métalliques. Les comburants solides utilisés sont le perchlorate et le nitrate d'ammonium et les métaux pulvérulents sont l'aluminium, le magnésium et le bore.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

Le dispositif utilisé dans cette étude, présenté sur la figure 1, comprend une bombe pour essais sous pression munie de quatre hublots, dans laquelle s'effectue la combustion de l'échantillon à une pression déterminée. Les échantillons comprimés sous forme de parallélépipèdes $15 \times 5 \times 2$, $15 \times 5 \times 5$ mm ou sous forme de cylindres $\phi = 13$ mm et $\phi = 25$ mm, $h = 10$ mm, sont fixés sur un support au moyen de deux petites lames d'acier inoxydable. Ils sont allumés par effet Joule en utilisant un ruban de nickel-chrome de 3 mm de largeur couvrant entièrement la surface supérieure de l'éprouvette et alimenté par un courant de 70 A - 12 V. Ce dispositif permet un allumage plus uniforme par rapport à celui obtenu à l'aide d'un fil incandescent. Dès l'allumage le courant électrique est coupé. Un écoulement de gaz dans la chambre produit un balayage et évacue les fumées qui peuvent gêner l'observation de la combustion. Ce courant est cependant suffisamment faible pour ne pas perturber les phénomènes de la combustion en particulier celle de particules métalliques.

La visualisation de la combustion ainsi que les enregistrements de la vitesse linéaire de régression du propergol s'obtient à partir de l'agrandissement des images de l'éprouvette concrétée, filmé à l'aide d'une caméra « PHOTO-SONICS » à des vitesses comprises entre 50 et 1 000 images par seconde. La caméra est synchronisée avec la mise de feu. Le montage optique comporte un éclairage fourni par deux lampes Kobold de 1 000 Watts et l'objectif, lié à la caméra par des bagues, donne un agrandissement de 0,5 à 3. Les échantillons sont brûlés sous atmosphère d'azote à diverses pressions dans le domaine de 0,005 à 90 atm.

Afin d'obtenir une température initiale variable de l'éprouvette de perchlorate d'ammonium, la chambre pour essais sous pression a été remplacée par une autre dans laquelle cinq éléments chauffants d'une puissance de 1 500 W ont été incorporés. Ce montage permet d'accroître assez rapidement la température à l'intérieur de la bombe jusqu'à 300°C. Un régulateur de température est employé pour stabiliser cette température qui est mesurée par deux thermocouples. L'un de cuivre-constantan est placé tout près de l'échantillon tandis que l'autre de chromel-alumel est introduit dans l'éprouvette et permet également de mesurer la température de fin de combustion du perchlorate d'ammonium. L'allumage de l'éprouvette est réalisé lorsque les deux températures indiquées sont égales et demeurent constantes.

L'étude de la surface de combustion de propergols solides nécessite de plus en plus l'emploi du microscope électronique à balayage qui outre l'avantage d'un fort grossissement présente celui de fournir grâce à sa profondeur de champ, une vue en perspective de la morphologie de la surface irrégulière de combustion. Le microscope électronique à balayage que nous utilisons dans cette étude est un Cambridge-Stereoscan.

Dans le cas d'une combustion en dépression des mélanges P.A./Mg, l'examen de la nature exacte de la surface de pyrolyse a nécessité la séparation d'une partie de la couche liquéfiée et resolidifiée de la phase inaltérée. Cette opération est réalisée soit par des capillaires, posés tout près de la surface de combustion et qui sous vide plus poussé aspirent quelques gouttes du mélange à la surface, soit par un brusque figeage de la combustion, provoqué par de la neige carbonique. Le liquide resolidifié a été identi-

fié aux rayons X ainsi que par différentes analyses chimiques qualitatives.

La détermination de la quantité d'énergie mise en jeu durant la combustion de différents mélanges composés de P.A., d'un métal et d'un catalyseur, a été effectuée à l'aide d'un calorimètre « PROLABO » à enceinte externe isotherme. L'enceinte réactionnelle est une petite bombe en acier inoxydable dans laquelle se trouve l'éprouvette à brûler. Cette bombe fermée, remplie d'azote sous une pression déterminée, est placée dans un seau calorimétrique contenant une masse constante et connue d'eau. L'ensemble de la bombe, du seau et de l'eau constitue le « système calorimétrique » dont on étudie l'augmentation de la température due à la combustion. Le « système calorimétrique » évolue dans un milieu isotherme, le seau calorimétrique est en effet lui-même placé dans le puits calorimétrique qui est entouré par une enceinte extérieure remplie d'eau dont l'inertie assure l'isothermicité pendant la durée d'une détermination. Le seau et l'ensemble externe sont munis d'un système d'agitation à panier qui homogénéise la température ainsi que d'un système de chauffage électrique qui permet d'amener leur température à la valeur choisie. La variation de la température du système lors de la combustion est mesurée au moyen d'une sonde à thermistance avec une précision de $0,002^{\circ}\text{C}$.

Lors de la combustion des mélanges composés de P.A. et de bore on a constaté que le métal ne brûle que partiellement. Pour déterminer le pourcentage de bore brûlé, la combustion a été effectuée dans une petite bombe afin de récupérer tous les produits condensés issus de la combustion. L'acide orthoborique (H_3BO_3) est alors dosé avec de la soude N/10 par titrimétrie PH métrique. A une partie aliquote de la solution à doser on ajoute du manitole qui avec l'acide borique donne lieu à la formation d'acide manito-borique. Le réactif titrant est introduit régulièrement à l'aide d'une pompe volumétrique asservie à un bloc de commande.

Un dispositif dérivateur placé entre le PH mètre et un enregistreur permet de tracer la courbe représentative de la dérivée de la fonction $\text{PH} = F(\text{volume de réactif titrant})$, et, en conséquence, d'identifier les points d'équivalence à des sommets de pics et non plus, comme sur la courbe représentative de la fonction primitive, à des points d'inflexion souvent difficiles à déterminer d'après la méthode de KELLY et EDWARDS.

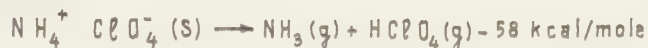
Les résidus métalliques de la combustion étaient recueillis sur une plaque de verre, posée à 6 mm au-dessus de l'échantillon; puis examinés au microscope électronique à balayage.

Lors de la préparation des échantillons et durant leur conservation, des précautions ont été prises pour éviter l'absorption de vapeur d'eau.

3 - PRESSION LIMITE DE COMBUSTION AUTONOME DE PERCHLORATE D'AMMONIUM

3.1 - Généralités

Dans la riche littérature consacrée au perchlorate d'ammonium, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la combustion de ce comburant mais généralement ils sont impuissants à expliquer certains phénomènes de la combustion comme par exemple, la pression limite de déflagration, l'influence de la température initiale du solide sur la vitesse de combustion et sur la pression limite, l'effet des catalyseurs sur ces deux paramètres. Cependant on peut utiliser le modèle classique selon lequel la combustion s'effectue en plusieurs étapes successives. La décomposition endothermique du P.A. fait apparaître tout d'abord l'acide perchlorique et l'ammoniac.



Ces deux produits de base se décomposent à leur tour exothermiquement en donnant les produits finals de la combustion. L'énergie thermique issue de la réaction en phase gazeuse est transmise partiellement à la surface de combustion ce qui a pour effet d'élever la température de cette surface. Simultanément elle se refroidit en raison de la conduction de chaleur à l'intérieur de la phase condensée, des pertes par rayonnement de l'interface elle-même ainsi qu'en raison de la décomposition endothermique. Lorsque la pression ambiante est suffisamment élevée, l'énergie dégagée par la réaction en phase gazeuse maintient la température de la surface de combustion au-dessus d'une certaine limite qui est très probablement le point de fusion du perchlorate d'ammonium ($\sim 840^\circ\text{K}$), condition qui permet d'entretenir une pyrolyse autonome. Quand la pression ambiante diminue, la zone de la flamme s'éloigne de la surface de combustion ainsi que le flux de chaleur transmis à cette surface décroît en raison de la dépendance de la réaction exothermique en phase gazeuse avec la pression. Il en résulte qu'à basse pression l'énergie libérée est insuffisante pour compenser les pertes par conduction, convection et rayonnement et de ce fait entretenir la gazéification de la phase condensée. La surface alors se refroidit rapidement jusqu'à l'extinction. On peut donc définir une pression minimale, dite pression limite, au-delà de laquelle la combustion ne peut pas se propager d'elle-même.

Dans le cas de la combustion du P.A., la hauteur de la flamme, c'est-à-dire la distance moyenne entre la flamme et la surface ainsi que l'épaisseur de la couche solide chauffée, sont de l'ordre de grandeur du diamètre des grains de perchlorate. Il convient donc de commencer par une étude du champ de température tout près de la surface de combustion que l'on peut déterminer en première approximation en utilisant le schéma de combustion présenté sur la figure 2.

L'équation de transfert de l'énergie dans la phase condensée s'écrit :

$$\rho C \left[\frac{\partial T}{\partial t} - v_b(t) \varphi \right] = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (x > 0)$$

où φ est le gradient de température à la surface du solide,

$$\varphi = \frac{\partial T}{\partial x}$$

En supposant une combustion en régime permanent et en tenant compte des conditions aux limites,

$$T_{x=0} = T_s \quad \text{et} \quad T_{x \rightarrow \infty} = T_o$$

la solution de l'équation précédente est :

$$T = T_o + \left[T_s(p, T_o) - T_o \right] \exp \left(- \frac{v_b(p, T_o)}{a} x \right) \quad (3.1.1)$$

a étant la diffusivité thermique $a = \frac{\lambda}{\rho c}$

Puisque la vitesse de régression, v_b est une fonction croissante de la pression, il en résulte que le propergol est chauffé sur une épaisseur qui est d'autant plus faible que la pression est élevée. L'application numérique de l'équation 3.1.1 montre que cette épaisseur est de l'ordre de 50μ à 100 atm et de 150μ à 20 atm .

A la surface, le flux de chaleur qui pénètre dans le solide est donné par la relation :

$$\lambda \varphi_s = \dot{m} c (T_s - T_o)$$

avec

$$\varphi_s = \varphi_s(p, v_b)$$

et

$$v_b = v_b(p, T_o)$$

Le flux de chaleur transmis à la surface est une fonction de deux paramètres p et v_b . On voit donc que le facteur clef du maintien de la combustion est le gradient de température à la surface du solide. Si pour une raison quelconque, ce gradient dépasse une certaine valeur maximale pour v_b donnée, la balance entre l'énergie transmise à l'intérieur du solide et celle reçue à la surface est renversée et l'extinction de la combustion a lieu.

A la surface, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\lambda_g \varphi_{g,s} = \lambda \varphi_s + \dot{m} (\Delta h_o + \Delta h_o +)$$

où $\varphi_{g,s}$ est le gradient de température à la surface du côté gaz, Δh l'enthalpie et $\dot{m}$ le débit unitaire, de sorte qu'on peut écrire :

$$\lambda_g \varphi_{g,s} = \lambda \varphi_s + \dot{m} L \quad (3.1.2)$$

L étant la chaleur de gazéification (positive pour une réaction endothermique).

Pour le film gazeux, l'équation de conservation de l'énergie a la forme :

$$\dot{m} c_p \varphi_g - \lambda_g \left(\frac{\partial \varphi_g}{\partial x} \right) = Q_g \dot{W}$$

où Q_g est la chaleur libérée par la réaction en phase gazeuse et $\dot{W}$ est le taux de la réaction exprimé en $\text{g/cm}^3 \cdot \text{s}$. Les conditions aux limites sont :

$$T_{x=0} = T_s \quad \text{et} \quad T_{x=-\varepsilon} = T_f$$

En tenant compte de pertes d'énergie à l'intérieur du solide $\dot{q}_c$ et de pertes par rayonnement de l'interface $\dot{q}_R$, l'équation de conservation de l'énergie pour la phase solide est donnée par la relation

$$\lambda \varphi_s = \dot{m} c (T_s - T_0) + \dot{q}_c + \dot{q}_R$$

de sorte que la balance totale de la transformation complète du solide au gaz donne :

$$T_f = \frac{c}{c_p} T_0 + \left(1 - \frac{c}{c_p} \right) T_s + \frac{Q_g - L}{c_p} - \frac{\dot{q}_c + \dot{q}_R}{\dot{m} c_p} \quad (3.1.3)$$

En appliquant cette relation aux conditions relatives à la combustion du perchlorate d'ammonium pur, on peut avoir une estimation de la somme des pertes d'énergie $\dot{q}_c + \dot{q}_R$.

Si on pose :

$$T_f = 1200^\circ\text{K}, \quad T_s = 900^\circ\text{K}, \quad T_0 = 300^\circ\text{K}, \quad c = 0,3 \text{ cal/g}^\circ\text{K}, \quad c_p = 0,4 \text{ cal/g}^\circ\text{K}, \quad Q_g = 775 \text{ cal/g},$$

$$L = 470 \text{ cal/g}, \quad \dot{m} = 0,4 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \text{ (à 20 atm),}$$

on obtient par ce calcul approximatif une valeur non négligeable pour les pertes par conduction et rayonnement, $\dot{q}_c + \dot{q}_R$ de l'ordre de $5 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s}$. Cette énergie peut être décisive lorsque la combustion a lieu aux basses pressions.

Nous allons par la suite étudier l'influence de certaines propriétés physiques de l'échantillon sur la pression limite de combustion autonome du P.A.

3.2 - Influence de la densité de l'échantillon

Un des paramètres qui a une influence importante sur la pression limite de combustion autonome du perchlorate d'ammonium est la masse volumique de l'échantillon brûlé. Contrairement à la structure d'un mono-cristal, celle de l'éprouvette comprimée contient des interstices laissés entre les cristaux de perchlorate. Le volume de ces pores est d'autant plus important que la masse volumique de l'éprouvette est faible. De plus, le nombre et les dimensions des interstices varient avec la granulométrie du P.A.

La variation de la densité de l'éprouvette n'a pas probablement une grande influence sur la vitesse de la réaction chimique qui se déroule en phase gazeuse. Elle ne peut pas non plus influencer directement sur le déroulement de la combustion en phase condensée. Par contre, les conditions de propagation de la chaleur en phase condensée peuvent varier notablement aussi bien par suite des variations de conductibilité thermique de la poudre comprimée que par suite des variations de sa pénétrabilité par les produits chauds de la combustion. De cette manière, l'influence de la masse volumique sur la combustion permet d'avoir une idée sur le rôle de la propagation de la chaleur en phase condensée.

L'équation (3.1.1) qui représente approximativement la variation de la température dans la phase solide indique que le gradient de température dépend dans une large mesure de la vitesse de combustion v_b , elle-même fonction de la pression de fonctionnement et de la granulométrie du perchlorate. Il dépend également de la masse volumique et de la conductibilité thermique de la poudre comprimée, en particulier la conductibilité thermique efficace d'un milieu poreux est donnée par la relation de la forme

$$\lambda = (1 - \xi) \lambda_s + \xi \lambda_g$$

où ξ représente la porosité

$$\xi = 1 - \frac{V_s}{V_{total}}$$

V_s et V_{total} sont respectivement le volume du solide et le volume total de l'éprouvette.

Quant à la masse volumique elle est donnée par la relation

$$\rho = (1 - \xi) \rho_s + \xi \rho_g$$

L'épaisseur de la couche chauffée du solide étant de l'ordre de grandeur du diamètre des grains de perchlorate, on peut supposer que la présence des pores constitue une source de pertes thermiques. Ces pertes sont d'autant plus importantes que le volume et le nombre des interstices augmentent. Il en résulte que le maintien de la combustion sera de plus en plus difficile lorsque la porosité de l'éprouvette croît.

Cette hypothèse est bien confirmée par les résultats expérimentaux représentés sur la figure 3. En effet, on remarque que la pression limite de combustion autonome P_L varie linéairement avec la masse volumique ρ de l'éprouvette. A la température ambiante (20°C) et pour $\rho = 1,50 \text{ g/cm}^3$ on obtient $P_L = 32 \text{ atm}$ alors que pour $\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$ la pression limite est de 22 atm seulement. Une extrapolation de ces résultats permet de déduire pour un mono-cristal de P.A., pour lequel $\rho = 1,95 \text{ g/cm}^3$, une pression limite de combustion autonome de 21 atm. Ce résultat est bien en accord avec les valeurs de 19 et de 21 atm obtenues respectivement par HIGHTOWER et PRICE [19] et LIEBERHERR [20].

La variation de P_L en fonction de la masse volumique ρ de l'éprouvette peut être exprimée par une loi empirique de la forme :

$$\frac{P_L}{21} = 3,24 - 2,24 \frac{\rho}{1,95} \quad T_0 = 20^\circ\text{C} \quad (3.2.1)$$

où P_L et ρ sont exprimés respectivement en atm et en g/cm^3 .

Il est cependant bon de préciser que cette loi est applicable pour les poudres comprimées pour lesquelles les pores laissés entre les cristaux du perchlorate sont fermés et non réunis l'un à l'autre. On sait que dans le cas d'une poudre non comprimée de P.A., dont la masse volumique est de l'ordre de 1 g/cm^3 , la pénétration profonde de la flamme dans la phase condensée permet la déflagration du perchlorate même à la pression atmosphérique. Cela conduit également à des vitesses de régression 30 fois supérieures à celles obtenues avec les poudres comprimées comme l'ont montré HACKMAN et BEACHELL [46].

Le déroulement de la combustion qui a été suivi par cinématographie rapide (1 000 i/s) nous a permis de constater qu'au voisinage de la pression limite, la combustion du perchlorate d'ammonium devient oscillatoire. On observe une accélération de la combustion suivie d'un ralentissement, puis d'une accélération et ainsi de suite de manière pulsée. Ceci est particulièrement vrai pour les éprouvettes à faible densité. En général ces instabilités apparaissent dans le domaine de pression compris entre P_L et $P^* = P_L + \sim 5 \text{ atm}$. Ce sont probablement des instabilités du type non acoustique telles qu'on en observe avec les poudres homogènes ou avec les propergols composites fonctionnant à basse pression. La fréquence des pulsations augmente avec la pression de sorte qu'à la pression P^* , la combustion du P.A. paraît régulière et stable. Bien que l'étude de ces instabilités n'est pas l'objet de ce travail, nous avons essayé d'obtenir, pour un cas particulier, une relation entre la fréquence des pulsations et la pression de fonctionnement. D'après les résultats présentés sur la figure 4 cette relation est donnée par :

$$T \left(\frac{P - P_L}{P_L} \right)^{0,7} = C^{1/2} \quad (3.2.2)$$

où T est la période liée à la fréquence par $T = \frac{1}{N}$.

Avec la diminution de la densité la pression limite augmente, donc la fréquence des pulsations diminue. La cause des pulsations est probablement liée à la pénétration des gaz chauds dans la poudre qui augmente la surface de contact entre les gaz et les cristaux. Les gaz sont alors fortement refroidis et les cristaux ne reçoivent pas suffisamment d'énergie pour s'enflammer instantanément. Mais après une certaine période d'induction, une explosion locale se produit dans le comburant sous forme d'une combustion accélérée qui provoque une certaine augmentation de la pression due au dégagement des gaz, qui force les gaz chauds à pénétrer plus avant dans la phase solide. Il en résulte que la vitesse de combustion diminue aussi provisoirement, puis une nouvelle explosion se produit et les phénomènes se répètent. Une autre explication consiste à admettre que l'entretien de ce type d'instabilité est dû à un retard entre la fluctuation de pression et la fluctuation de débit brûlé.

3.3 - Influence de l'aire de la surface de combustion

La visualisation de la combustion du P.A. aux pressions voisines de la pression limite d'inflammation, permet de constater que la surface de combustion n'est pas uniforme. Au milieu de la surface brûlée la déflagration se déroule normalement alors que les bords se décomposent plus lentement et plus difficilement. On remarque assez fréquemment que des agglomérats de perchlorate situés aux bords se détachent de la surface et sont entraînés par les gaz de combustion. La figure 5 montre l'aspect de la combustion de parallélépipèdes de P.A. à 22 atm et à 50 atm. On peut voir que si à 50 atm la surface de combustion reste pratiquement plane il n'en est pas de même à 22 atm. Ce phénomène permet de supposer que la déflagration plus lente sur les bords de l'éprouvette est due aux échanges thermiques plus importants avec l'atmosphère ambiante. LEVY et FRIEDMAN [21] qui ont étudié l'influence de l'aire de la surface de combustion sur la composition des gaz brûlés issus de la déflagration du P.A., ont constaté qu'en augmentant l'aire de la surface, la quantité d'oxyde nitreux dégagée diminue considérablement. Pour expliquer ce résultat ils ont émis l'hypothèse que N_2O est formé essentiellement aux bords de l'éprouvette où la surface de combustion ainsi que les produits gazeux sont soumis au refroidissement dû à l'atmosphère ambiante. Il est vraisemblable que les pertes thermiques dues à la chaleur échangée par convection, conduction et rayonnement des gaz brûlés avec l'atmosphère ambiante dépendent du rapport volume/surface de la colonne de produits chauds issus de la surface de combustion. On peut donc supposer que dans le cas d'une surface de combustion importante, les pertes thermiques sont relativement plus faibles que celles intervenant avec une surface plus petite, ce qui permet de maintenir la combustion autonome du perchlorate d'ammonium à une pression plus basse. Les résultats expérimentaux représentés sur la figure 6 a confirment cette hypothèse. On constate que la pression limite est une fonction décroissante de l'aire S de la surface de combustion. Pour $\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$ la pression limite diminue de 24 à 19,5 atm en augmentant S de 10 à 490 mm^2 . Les résultats paraissent plus significatifs si on présente la pression limite en fonction du diamètre hydraulique de l'éprouvette (le rapport de l'aire de la surface au périmètre de l'éprouvette) comme le montre la figure 6 b. On peut remarquer que pour une densité et température initiales données, les courbes $P_L = f(\frac{S}{L})$ tendent vers deux asymptotes. Une fixe un diamètre hydraulique minimal au-dessous duquel une combustion autonome ne serait pas possible quelle que soit la pression de fonctionnement. La deuxième asymptote détermine une pression limite minimale au-dessous de laquelle la déflagration ne pourrait pas être maintenue quel que soit le diamètre hydraulique de l'échantillon. Une telle limite a été définie par des théories relatives au système non adiabatique basées sur la pression pour laquelle la transformation par étapes de l'explosif va jusqu'à une combustion complète.

Bien que les valeurs enregistrées pour la pression limite par ROMODANOVA et ROSCHUPKIN [22] soient plus élevées que les nôtres, la tendance est la même. Ils obtiennent pour $S = 50 \text{ mm}^2$ $P_L = 38 \text{ atm}$ tandis que pour $S = 126 \text{ mm}^2$ la pression limite est de 33 atm. Il convient de signaler que ce paramètre n'est pas spécifique du P.A. mais il se manifeste également dans les cas de propergols solides composites. C'est ainsi que COOKSON et FENN [23] étudiant la pression limite de combustion des propergols à base de P.A. et de polyester, ont obtenu pour $S = 40 \text{ mm}^2$ $P_L = 140 \text{ mmHg}$ alors que pour $S \gg 226 \text{ mm}^2$ la pression limite enregistrée était de 40 mmHg.

3.4 - Influence du temps de compression de l'échantillon

La durée de compression de la poudre de P.A. détermine dans une certaine mesure la structure interne de l'éprouvette. Si la compression est faite rapidement (pendant quelques secondes) l'aspect global des cristaux n'est pas modifié bien que leur granulométrie puisse être différente. Il n'en est pas de même lorsque la compression est maintenue plusieurs heures. Dans ce cas l'éprouvette de perchlorate devient transparente et non plus opaque ; les surfaces sont lisses sans pores. La figure 7 montre des microphotographies de la surface de l'échantillon prises au microscope électronique à balayage. Dans le cas d'une compression rapide on remarque l'aspect caillouteux de cristaux agglomérés avec des interstices entre eux, tandis que dans le cas d'une compression prolongée on distingue une certaine « fusion » de la phase condensée qui provoque la disparition, au moins partielle, de pores. Ceci explique l'aspect lisse et homogène de la surface. Il en résulte que cette structure particulière contribue à abaisser la pression limite d'auto combustion du P.A. car les pertes thermiques dues à la présence des pores sont pratiquement nulles. En comprimant longtemps une éprouvette de perchlorate d'ammonium dont la densité était de $1,92 \text{ g/cm}^3$ et l'aire de la surface de combustion de 25 mm^2 , nous avons ramené la pression limite de 22 à 20 atm. environ. Il convient de rappeler que HIGHTOWER et PRICE ont obtenu pour un mono-cristal une pression limite de l'ordre de 19 atm. Par une compression prolongée on se rapproche donc des résultats obtenus sur des mono-cristaux.

3.5 - Influence de la granulométrie initiale du P.A.

La compression de la poudre de perchlorate d'ammonium sous une pression de 3 tonnes/cm^2 provoque sans aucun doute une modification notable de la granulométrie des grains utilisés. Il est donc difficile de fixer une dimension moyenne des cristaux constituant l'éprouvette comprimée. Cela n'empêche pas cependant d'étudier les échantillons du P.A. selon leur granulométrie avant la compression.

Des éprouvettes ont été préparées à partir de poudres de perchlorate dont la granulométrie des cristaux était différente. La pression ainsi que la durée de la compression ont été, dans la mesure du possible, identiques. Il était intéressant de constater que la pression limite varie très largement avec la granulométrie initiale des grains de perchlorate comme en témoignent les résultats expérimentaux représentés dans le tableau suivant :

$\phi_{\text{P.A.}}$	$P_L \text{ atm}$
$\phi < 30 \mu$	48
$80 \mu < \phi < 125 \mu$	28
$125 \mu < \phi < 290 \mu$	24
$\phi > 1\,000 \mu$	22

$$\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$$

$$S = 25 \text{ mm}^2$$

compression rapide

Il apparaît donc clairement que la pression limite est d'autant plus basse que le diamètre initial des grains est plus important. Un échantillon constitué de cristaux dont le diamètre est supérieur à 1 mm a une pression limite de combustion très proche de celle d'un grand mono-cristal. La même conclusion a été tirée par ROMODANOVA et ROSCHUPKIN [22] et par MAKSIMOV et ses collaborateurs [24] dont les résultats sont présentés respectivement ci-dessous.

[22]

$\phi_{P.A.} \mu$	3 - 7	55 - 95	1 000
$P_L \text{ atm}$	115	66	24

$$\rho = 1,92 \text{ g/cm}^3$$

$$S = 50 \text{ mm}^2$$

[24]

$\phi_{P.A.} \mu$	< 50	50 - 63	160 - 250	250 - 315
$P_L \text{ atm}$	110	70	40	23

$$S = 50 \text{ mm}^2$$

ROMODANOVA et ROSCHUPKIN estiment que ce phénomène est dû à la variation de la conductibilité thermique de l'éprouvette avec la granulométrie de cristaux du P.A. ainsi qu'à la facilité de la pénétration des gaz de combustion dans les pores du solide. Cet argument paraît en contradiction avec le fait que la pression limite est une fonction décroissante de la densité de l'éprouvette. Une autre explication est basée sur le fait que la diminution des dimensions des cristaux augmente leur surface et diminue les diamètres des pores bien que la porosité reste constante. On peut admettre que la combustion ne se maintient que si le flux transmis à la phase condensée a une valeur suffisante. Cela dépend du diamètre des pores, de leur longueur et de la pression. On sait que lorsqu'on allume une charge d'explosif par une extrémité, la combustion n'a lieu que si la densité et la conductibilité thermique de la poudre déterminant les échanges thermiques ne sont pas trop élevés.

3.6 - Influence de la température initiale de l'éprouvette

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'extinction de la combustion du P.A. à basse pression est liée probablement aux pertes dues aux échanges par convection avec l'atmosphère ambiante, au transfert de chaleur par conduction dans la phase condensée, au rayonnement de l'interface et au décroissement du rendement de la combustion avec la pression. On peut se demander si une augmentation de la température ambiante ainsi que celle de l'éprouvette ne conduisent pas à diminuer les pertes thermiques. Dans ce cas on peut s'attendre à une diminution de la pression limite de combustion autonome du perchlorate. Cela est compatible avec le fait que le débit unitaire croît avec la température initiale de l'échantillon.

Le montage a dû être modifié de façon à obtenir une température initiale variable de l'éprouvette de P.A. La température à l'intérieur de la bombe, dans laquelle cinq éléments chauffants sont incorporés,

est mesurée par un thermocouple de cuivre-constantan. Un autre thermocouple de chromel-alumel placé dans l'échantillon permet de mesurer sa température initiale ainsi que la température de la flamme au cours de la combustion. L'allumage de l'éprouvette est réalisé lorsque les deux températures indiquées sont égales et demeurent constantes.

La figure 8 montre la variation de la pression limite d'extinction en fonction de la température initiale de l'échantillon. Dans le cas des blocs parallélépipèdes dont la surface de combustion est de 10 mm^2 , la pression limite diminue de 24 à 14 atm en élevant la température initiale de l'éprouvette de 20°C à 185°C . Dans les mêmes conditions mais pour des éprouvettes cylindriques ($S = 133 \text{ mm}^2$) la pression limite décroît de 20,5 à 11,5 atm. On peut aussi remarquer sur la même figure que la loi théorique

$P_L = \frac{K}{(1 + \alpha T_0)^2}$, basée sur le critère d'un débit unitaire limite (paragraphe 3.8), traduit bien les résultats

fournis par l'expérience. La valeur déduite de α qui définit la sensibilité à la température de la pression limite est de $6.10^{-3} \text{ } 1/^\circ\text{C}$, valeur bien proche du coefficient $\beta = \left(\frac{\partial \ell \pi v_b}{\partial T_0} \right)_p$ qui traduit la sensibilité à la température de la vitesse de régression du perchlorate.

Nous avons également étudié la variation de la pression limite en fonction de la masse volumique de l'éprouvette pour une température initiale de 60°C . Les résultats présentés sur la figure 3 montrent qu'à cette température les pressions limites sont inférieures de 3 à 4 atm par rapport à celles mesurées à 20°C . La variation de P_L en fonction de la densité ρ peut être exprimée dans ce cas par la loi empirique :

$$\boxed{\frac{P_L}{18} = 3,2 - 2,2 \frac{\rho}{1,95}} \quad \left(\begin{array}{l} S = 25 \text{ mm}^2 \\ T_0 = 60^\circ\text{C} \end{array} \right) \quad (3.6.1)$$

Ces résultats sont bien en accord avec ceux obtenus par MAKSIMOV et ses collaborateurs [24] (23 atm à $T_0 = 20^\circ\text{C}$ et 18 atm à $T_0 = 60^\circ\text{C}$).

Les expériences réalisées à des températures initiales élevées ($T_0 > 100^\circ\text{C}$) ont permis de constater que la flamme de décomposition du P.A. change son aspect au fur et à mesure que la température augmente. A 20°C , on peut observer essentiellement des fumées denses tandis qu'au-delà de 100°C la flamme d'une teinte orange apparaît très nettement au-dessus de la surface de combustion et sa hauteur atteint environ une dizaine de millimètres. A 30 atm, les valeurs enregistrées pour la température de la flamme s'échelonnent de 915°C à 943°C . Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par LEVY et FRIEDMAN [21] (925°C à 70 atm et 940°C à 140 atm) qui correspondent à une décomposition de P.A. suivant la formule :



qui est assez bien vérifiée par leur analyse des gaz brûlés et pour laquelle la température calculée de la flamme est de 987°C .

L'étude des paramètres influençant la pression limite de combustion autonome du P.A. a montré l'importance des processus de transfert de masse et d'énergie qui sont loin d'être unidimensionnels. Bien que l'abord du problème complet est difficile, il nous a paru souhaitable d'étudier un système simple de combustion du P.A. pour lequel ces processus de transfert apparaissent très clairement comme tridimensionnels. Cela permet d'évaluer mieux l'effet des pertes thermiques.

3.7 - Combustion simultanée de deux échantillons

La combustion de deux échantillons identiques de perchlorate d'ammonium placés l'un tout près de l'autre (sans contact) et allumés simultanément ne peut plus être considérée comme unidimensionnelle puisqu'on s'aperçoit que les gaz de combustion pénètrent rapidement dans l'espace situé entre les deux éprouvettes. Il en résulte que la ventilation des interfaces par les gaz chauds réduit les pertes thermiques à l'environnement et par conséquent la pression limite de combustion autonome du P.A. diminue. La figure 9 a montre l'évolution de la déflagration de deux éprouvettes de P.A. brûlées à 18 atm. On peut remarquer que le front de la combustion n'est plus horizontal, comme il en est lors de la déflagration d'un seul bâtonnet, mais est plutôt vertical. Autrement dit, la propagation de la flamme se fait à partir des interfaces. Les expériences montrent que la déflagration est plus rapide aux centres des éprouvettes qu'aux faces; on remarque que les deux blocs se creusent progressivement. On peut constater également que les parties extérieures de deux éprouvettes n'ont pas pu brûler à 18 atm alors que toute la partie intérieure s'est décomposée librement. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les faces extérieures sont soumises à un refroidissement plus intense que la partie interne. La figure 10 qui montre l'évolution du profil de la surface de combustion de deux bâtonnets présente dans une certaine mesure les isothermes dans la phase condensée au cours de la déflagration. On constate que la régression n'est pas uniforme. Il convient de rappeler que la pression limite de combustion d'un bloc identique était de 22 atm lorsqu'il brûle seul, tandis que la technique de combustion en couple a permis de brûler 70 % environ de la masse de perchlorate à 18 atm et ~ 90 % à 19 atm de sorte qu'à 20 atm la combustion était complète.

Pour bien mettre en évidence l'influence de la ventilation des interfaces par les gaz chauds sur la vitesse de combustion, nous avons introduit entre les éprouvettes une plaquette isolante (amiante) dans le but d'empêcher la pénétration des gaz dans le canal. On pouvait constater, comme en témoigne la figure 9 b, que dès que le front de la flamme atteint la plaquette isolante, la déflagration s'arrête brusquement.

Il va de soi que si les deux échantillons sont trop écartés, la déflagration de l'un n'est pas influencée par celle de l'autre. L'effet, tel qu'il a été décrit précédemment, commence à se manifester à partir de $\delta = 2,2$ mm et devient de plus en plus important au fur et à mesure que la distance entre les deux éprouvettes diminue jusqu'à $\delta = 0,3$ mm. Pour des valeurs plus faibles de δ , il n'était pas possible d'obtenir une combustion de blocs aux pressions inférieures à la pression limite (22 atm). Une explication de ce phénomène consiste à admettre que la zone de combustion est située à une certaine distance de la surface d'autant plus grande que la pression est basse. Si au voisinage se trouve une surface refroidissante, les réactions secondaires (exothermiques) de la décomposition du comburant ne se produisent pas. Un phénomène

semblable a lieu pour une disposition des surfaces de poudre proches les unes des autres, par exemple dans le canal de petit diamètre d'un tube de poudre. Si l'on augmente le diamètre du canal la combustion devient possible.

La figure 11 donne la variation de la vitesse moyenne de régression de deux éprouvettes en fonction de l'écartement δ . On remarque que v_b décroît lorsque δ croît. La vitesse de combustion est de 1,4 mm/s pour $\delta = 0,5$ mm et diminue à 0,2 mm/s pour $\delta = 2$ mm.

3.8 - Interprétation théorique

3.8.1 - Analyse des conditions limites à la déflagration du P.A.

Une première condition limite de la propagation a été donnée par ZELDOVICH qui fait intervenir uniquement des conditions thermiques dans un cas simplifié.

La conservation de l'énergie dans le solide est en régime permanent traduite par l'équation :

$$v_b \frac{dT}{dx} + a \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad (x > 0 \text{ dans le solide})$$

où $a = \frac{\lambda}{\rho_s c}$ est la diffusivité dans le solide (λ coefficient de conductibilité dans le solide, ρ_s masse volumique du solide et c sa chaleur spécifique), v_b est la vitesse de régression.

Compte-tenu des conditions aux limites, la solution de l'équation précédente s'écrit :

$$T - T_0 = (T_s - T_0) e^{-\frac{x v_b}{a}}$$

où T_0 est la température initiale, T_s la température à la surface. A l'abscisse $x = 0$ c'est-à-dire à la surface le flux qui pénètre dans le solide est égal à :

$$q_s = - \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \rho_s v_b c (T_s - T_0)$$

Si on admet une loi linéaire pour v_b en fonction de T_0 , il en résulte que q_s est à une pression donnée une fonction parabolique de v_b , donnée en fonction du paramètre T_0 par deux équations :

$$q_s = \rho_s v_b c (T_s - T_0)$$

$$v_b = a p (1 + \alpha T_0)$$

Pour une valeur de q_s , on obtient donc deux vitesses de combustion. ZELDOVICH indique que dans le cas de la vitesse de régression v_b la plus faible, le solide n'est pas suffisamment chauffé et la combustion ne peut pas se poursuivre. Donc seule la courbe correspondant à la vitesse de combustion la plus élevée a une réalité physique. La valeur limite de la propagation correspond au maximum de q_s . La condition de propagation est donc, d'après ZELDOVICH, un problème d'extremum. Avec la théorie précédente l'optimum à pression constante correspond à

$$\left(\frac{\partial q_s}{\partial T_0} \right)_p = \left(\frac{\partial v_b}{\partial T_0} \right)_p (T_s - T_0) - v_b = 0$$

ou encore :

$$\left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial T_0} \right)_p (T_s - T_0) = 1$$

$\beta = \left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial T_0} \right)_p$ est une constante qui traduit la sensibilité à la température de la vitesse de combustion

du propergol. On peut améliorer cette théorie en prenant une température de surface T_s dépendant de la pression et de la température initiale. L'extremum de $q_s = \rho_s v_b c (T_s - T_0)$ est alors recherché en tenant compte des deux relations :

$$v_b = v_b(p, T_0)$$

$$T_s = T_s(p, T_0)$$

à pression constante, on obtient la condition

$$\left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial T_0} \right)_p (T_s - T_0) + \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0} \right)_p = 1$$

Une autre technique consiste à déterminer le débit unitaire $\dot{m} = \rho_s v_b$ à partir des équations de conservation appliquées dans le solide et dans le gaz et en prenant pour conditions à la surface

$$\begin{cases} q_s + \dot{m} L = q_g \\ (T_s)_{\text{solide}} = (T_s)_{\text{gaz}} \end{cases}$$

L étant l'énergie de gazéification du solide, q_g étant le flux de chaleur à la surface provenant de la zone de combustion. On obtient un système d'équations ayant pour valeur propre le débit unitaire $\dot{m}$.

Ce système a été résolu par JOHNSON et NACHBAR [15] et on obtient pour $\dot{m}$ en fonction de p une courbe analogue à celle de la figure 12 présentant une pression limite p_L . A une valeur de p correspond

théoriquement deux débits unitaires; le débit le plus élevé étant le seul physiquement valable. Une étude paramétrique de ces courbes fait apparaître, lorsqu'on fait varier les paramètres, que le débit unitaire limite $\dot{m}_L$ est sensiblement constant. C'est cette condition que nous prendrons comme critère définissant la propagation de la déflagration

$$\dot{m} \geq \dot{m}_L$$

$\dot{m}_L$ étant une constante.

Ce critère n'est pas en désaccord avec celui de ZELDOVICH qui indique que $T_s - T_0$ est une constante puisqu'en première approximation on peut mettre le débit unitaire sous la forme :

$$\dot{m} = C (T_s - T_0)^m$$

Prendre $(T_s - T_0)$ constante ou $\dot{m}$ constante sont donc des hypothèses compatibles. Cette condition est d'autant plus justifiée que nous ne cherchons pas à donner une théorie complète des conditions limites à la propagation de la déflagration mais plutôt à définir des tendances.

3.8.2 - Influence de certains paramètres sur la pression limite de déflagration

Le fait de pouvoir faire varier la masse volumique du P.A. est surtout d'une grande importance sur le plan fondamental car des résultats de ces expériences il est possible d'étayer les théories actuelles de la déflagration.

L'obtention d'une masse volumique variable découle d'un tassement plus ou moins grand des grains de P.A. Une diminution de la masse volumique ρ_s correspond à une augmentation de la porosité ξ définie par le quotient du volume du gaz V_g au volume total V ($\xi = V_g / V$). Soulignons dès maintenant une différence entre la répartition des cristaux de perchlorate dans un propergol et dans les éprouvettes comprimées de P.A. Dans le cas d'un propergol, les cristaux de P.A. sont enrobés dans une matière plastique et conservent donc leur forme et leur distribution au cours de combustion lorsque la matière plastique se décompose. Dans le cas du P.A. comprimé, la distribution des cristaux et leur géométrie peuvent être modifiées par suite de la compression.

Considérons un échantillon de P.A. comprimé de porosité ξ . Une variation de ξ se traduit tout d'abord par une variation de ρ_s , fonction linéaire de ξ .

$$\rho = \rho_{P.A.} - \xi (\rho_{P.A.} - \rho_g)$$

$\rho_{P.A.}$ étant la masse volumique du mono-cristal de P.A. et ρ_g celle du gaz.

Les propriétés thermiques du propergol sont également modifiées en particulier la conductibilité thermique λ du solide est une fonction de ξ donc de ρ . On obtient, en admettant à la surface une répartition

du solide et du gaz par tranches perpendiculaires à la surface

$$\lambda = (1 - \xi) \lambda_{P.A.} + \xi \lambda_g$$

et puisque

$$\xi = \frac{\rho_{P.A.} - \rho}{\rho_{P.A.} - \rho_g}$$

on obtient

$$\lambda = \frac{\rho}{\rho_{P.A.} - \rho_g} \left(\lambda_{P.A.} - \lambda_g \right) - \frac{\lambda_{P.A.} \rho_g - \lambda_g \rho_{P.A.}}{\rho_{P.A.} - \rho_g}$$

de sorte que

$$\lambda = A \rho - B$$

donc la conductibilité λ diminue avec ρ .

Nous supposons de plus que les pores sont fermés (non réunis l'un à l'autre), il n'y a donc pas d'écoulement de gaz chauds autour des cristaux de P.A. et de possibilité de transfert par convection, nous admettons donc un transfert thermique dans le solide par conduction pure.

Par suite de la présence de cristaux juxtaposés plus ou moins tassés, la vitesse de régression moyenne est définie par l'équation de continuité qui s'écrit :

$$\rho \bar{S} v_b = \rho_{P.A.} S_{P.A.} v_{P.A.}$$

où $\bar{S}$ est la surface plane moyenne en régression, $S_{P.A.}$ la surface émissive du cristal et $v_{P.A.}$ la vitesse de déflagration du mono-cristal, d'où on déduit le débit unitaire moyen :

$$\dot{m} = \rho v_b = \rho_{P.A.} v_{P.A.} \frac{S_{P.A.}}{\bar{S}}$$

$\frac{S_{P.A.}}{\bar{S}}$ est une fonction complexe de la porosité, de la géométrie des cristaux de P.A. et en particulier de la granulométrie. Cette fonction complexe nous la simplifions en faisant apparaître une première fonction F_1 de la masse volumique seule $F_1(\rho)$ et une deuxième fonction F_2 du diamètre moyen des cristaux de P.A. $F_2(d_{P.A.})$. On a observé que la vitesse de combustion et que le débit unitaire $\dot{m}$ diminuent lorsque la masse volumique décroît. La fonction $F_1(\rho)$ peut être choisie de la forme :

$$F_1(\rho) = \frac{1}{\sqrt{b - c\rho}}$$

conduisant à une diminution de F_1 avec ρ .

La fonction $F_2(d_{P.A.})$ est plus difficile à définir; les expériences effectuées jusqu'ici n'ont pas permis de dégager de lois précises. Les résultats sont parfois contradictoires; il apparaît toutefois que $\frac{S_{P.A.}}{\bar{S}}$ augmente avec le diamètre des cristaux de P.A. Le débit unitaire $\dot{m}$ se met en définitive sous la forme :

$$\dot{m} = \frac{a G(T_o) \rho^{0,5} F_2(d_{P.A.})}{\sqrt{b - c \rho}}$$

Si on admet la condition de propagation de la déflagration

$$\dot{m} \geq \dot{m}_L$$

à la limite, d'après la définition de $\dot{m}$ nous déduisons les conclusions suivantes :

1 - Si nous supposons T_o constante et une granulométrie du perchlorate connue, la pression limite varie avec ρ , puisque $\dot{m}_L$ demeure constante, suivant la loi

$$\frac{P_L}{b - c \rho} = \text{constante}$$

indiquant que la pression limite P_L diminue lorsque ρ augmente, ce qui est bien en accord avec la loi empirique du paragraphe 3.2. La variation linéaire obtenue provient de la loi choisie pour $S_{P.A.} / \bar{S}$.

2 - A ρ et $d_{P.A.}$ constants lorsqu'on fait croître T_o on obtient la relation suivante :

$$P_L [G(T_o)]^2 = \text{constante}$$

qui dépend des lois définissant $G(T_o)$. On a proposé les formes suivantes :

$$G(T_o) = 1 + \alpha T_o$$

$$G(T_o) = \frac{1}{1 - \gamma T_o}$$

$$G(T_o) = \frac{1 + \alpha T_o}{1 - \gamma T_o}$$

$$G(T_o) = e^{\beta T_o}$$

Toutes ces relations impliquent que $G(T_0)$ croît avec T_0 , ce qui indique comme le montre l'expérience, que P_L diminue lorsque T_0 augmente, la loi présentée sur la figure 8 est égale à :

$$P_L = \frac{K}{(1 + \alpha T_0)^2}$$

qui traduit bien le sens de variation fournie par les résultats expérimentaux.

3 - A ρ constant et T_0 constant on obtient une relation

$$P_L [F_2(d_{P.A.})]^2 = \text{constante}$$

si on admet que $F_2(d_{P.A.})$ croît avec $d_{P.A.}$, la pression limite diminue lorsque le diamètre moyen des grains de perchlorate augmente. On peut donc conclure en première approximation que le critère d'un débit unitaire limite traduit assez bien les résultats fournis par l'expérience.

Nous avons vu qu'il est possible de modifier la pression limite de combustion autonome de perchlorate d'ammonium si on fait varier des paramètres physiques relatifs à l'éprouvette. Il était intéressant d'étudier l'effet des additifs (qui sont souvent utilisés dans les propergols solides) sur la combustion du P.A. et plus particulièrement sur la pression limite.

3.9 - Influence des catalyseurs

La vitesse de décomposition du perchlorate d'ammonium est négligeable au-dessous de 210°C et augmente rapidement à partir de 350°C. Au-dessus de cette température l'équation



est relativement bien vérifiée par l'analyse des gaz et l'énergie d'activation qu'on déduit est de 30-32 kcal/mole. Plusieurs additifs peuvent accélérer cette décomposition thermique en particulier les oxydes semi-conducteurs par exemple Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Cu_2O , MnO_2 , etc. Leur activité catalytique est liée probablement à l'existence au sein de ces corps de défauts de structure (composés non-stoechiométriques) ou à la présence d'impuretés. Ces particularités sont à l'origine de la mobilité des électrons dans ces semi-conducteurs et permettent par conséquent la chimisorption sur leur surface des produits gazeux de la décomposition du perchlorate tel que l'acide perchlorique et l'ammoniac. Il en résulte que la dissociation de l'acide perchlorique suivie par l'oxydation de l'ammoniac se produit tout près de la surface de pyrolyse ce qui a pour effet d'augmenter le flux d'énergie reçue par la phase condensée.

Bien que le mécanisme de la décomposition accélérée du perchlorate, due à la présence d'un additif comme par exemple l'oxyde cuivreux, n'est pas encore bien déterminé, on peut cependant supposer que si une décomposition lente est initiée, l'oxygène dégagé conduit à l'oxydation de Cu_2O en CuO . Cette réaction libère une énergie importante de 29,9 kcal/mole. Si une quantité suffisante du catalyseur se trouve en contact avec le perchlorate d'ammonium, l'autochauffage contribue à élever la température de la surface

de combustion et par conséquent à accélérer la décomposition. L'incorporation d'une très faible quantité de Cu_2O au sein du P.A., conduit à abaisser considérablement la température à laquelle le comburant s'enflamme spontanément au bout d'un certain délai. Pour le P.A. pur, elle est de 440°C tandis que l'incorporation de 1% de Cu_2O réduit cette température à 260°C . Il était intéressant d'étudier la variation du délai d'auto-inflammation des mélanges P.A. - Cu_2O en fonction de la température à l'intérieur de la bombe ainsi qu'en fonction de la concentration de l'additif. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 13 où on peut constater que le délai d'auto-inflammation à 280°C diminue de 323 à 228 s lorsque la concentration massique de Cu_2O augmente de 2 % à 30 %. On remarque aussi que ce délai est d'autant plus court que la température ambiante est élevée. Ces résultats nous permettent de calculer l'énergie d'activation des mélanges P.A.- Cu_2O en se basant sur la théorie d'allumage adiabatique.

L'équation de transfert de l'énergie s'écrit dans ce cas

$$C_p \frac{dT}{dt} = Q_g \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_c}\right)$$

où C_p est la chaleur spécifique, Q_g l'énergie libérée, E_a l'énergie d'activation, T_c la température à l'intérieur de l'enceinte chauffée et A est une constante. Une solution approximative, proposée par TODES, de l'équation précédente donne le délai d'auto-inflammation sous la forme

$$t_{\text{all}} = \left(\frac{RT_c^2}{E_a}\right) \left(\frac{C_p}{Q_g A}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT_c}\right)$$

en posant

$$\left(\frac{RT_c^2}{E_a}\right) \left(\frac{C_p}{Q_g A}\right) = C' = \text{constante}$$

on obtient la formule connue

$$\log_e t_{\text{all}} = \frac{E_a}{RT_c} + C$$

Les résultats de calcul de l'énergie d'activation, présentés sur la figure 14, indiquent que E_a est une fonction décroissante de la concentration massique en oxyde cuivreux. L'énergie d'activation est de 30,5 kcal/mole pour le mélange 98 % P.A. - 2 % Cu_2O alors qu'elle est de 15 kcal/mole pour le composition 70 % P.A. - 30 % Cu_2O . Une extrapolation des résultats donne une énergie d'activation de 31,5 kcal/mole pour le P.A. pur ce qui est bien en accord avec des résultats obtenus par plusieurs chercheurs utilisent d'autres techniques.

Puisque les additifs sont utilisés dans les propergols solides comme accélérateurs de la combustion on peut se demander s'ils conduisent également à modifier la pression limite de déflagration. On

s'aperçoit sur la figure 15, que P_L est d'autant plus basse que la teneur en oxyde cuivreux est élevée. Avec 5 % de Cu_2O , P_L est de 19 atm tandis qu'avec 30 % de cet additif la pression limite est de 0,17 atm seulement. Lorsque la concentration en oxyde cuivreux est inférieure à 5 % la pression limite est plus importante que celle relative au perchlorate d'ammonium pur. Avec 2 % de Cu_2O , P_L est supérieure à 70 atm. Les résultats de FRIEDMAN et ses collaborateurs [25] montrent le même phénomène. Utilisant le chromite de cuivre comme un additif à des concentrations de 0,1 %, 1 %, 10 % et 50 % ces auteurs ont obtenu respectivement les valeurs suivantes pour la pression limite : 160, 140, 15 et 1 atm. NADAUD [26] n'a pas pu obtenir une combustion autonome de P.A. contenant 0,1 % de chromite de cuivre à 40 atm alors que dans les mêmes conditions le P.A. pur a brûlé normalement. Le caractère inhibiteur de l'additif, lorsqu'il est incorporé en très faible concentration dans le perchlorate d'ammonium, est bien mis en évidence.

L'étude relative aux mélanges peu chargés en oxyde cuivreux ($\leq 5\%$) révèle un phénomène assez surprenant. En effet, la combustion de ces mélanges à une pression inférieure à P_L se termine par une extinction d'autant plus rapide et brutale que la pression est proche de la pression limite. Par contre au voisinage de la pression atmosphérique et même légèrement en dessous la combustion se maintient. Le mélange 98 % P.A. - 2 % Cu_2O , comprimé sous forme d'un cylindre ($\phi = 13$ mm) brûle à la pression atmosphérique alors qu'à une pression supérieure, au moins jusqu'à 70 atm, une extinction intervient. De même, le mélange contenant 5 % de Cu_2O brûle à 0,5 atm, alors que la pression limite réelle est, d'après nos expériences, de 19 atm. On peut donc se demander si les résultats obtenus par BAKHMAN [27] ($P_{L\ 2\% Cu_2O} < 1$ atm) et par SHIDLOVSKII [28] ($P_{L\ 5\% Cu_2O} < 1$ atm) ne correspondent pas à ce phénomène.

4 - COMBUSTION DES PARTICULES METALLIQUES

La classification des métaux à partir des propriétés physiques et chimiques du métal et des oxydes, a permis à BRZUSTOWSKI et GLASSMAN [2] de prédire des modes de combustion possibles pour chaque métal. Le tableau I indique ces propriétés pour les métaux susceptibles d'être utilisés comme combustible.

Les métaux volatils, comme le lithium et le magnésium, ont une température d'ébullition très inférieure à celles de leurs oxydes. Par ailleurs, les oxydes formés sont poreux puisque leur volume est inférieur à celui du métal consommé pour former l'oxyde $\left(\frac{V_o}{V_m} < 1\right)$. Ces deux propriétés permettent une inflammation relativement facile de ces métaux. Leur combustion en phase vapeur est contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers la coquille d'oxyde vers la goutte métallique qui se vaporise.

Les métaux non volatils, comme le béryllium et l'aluminium, ont des oxydes insolubles. Ils sont protecteurs $\left(\frac{V_o}{V_m} > 1\right)$, c'est-à-dire qu'ils freinent la pénétration d'oxygène. Généralement l'inflammation de ces métaux n'intervient qu'après la fusion de la couche d'oxyde protectrice. La combustion elle-même est contrôlée par un mécanisme de diffusion en phase gazeuse et la zone de la réaction est alors détachée de la surface de la goutte métallique.

Pour le bore on constate que la température d'ébullition de l'oxyde est nettement inférieure à celle du métal. Il en résulte que la combustion du bore est une réaction hétérogène à la surface de la goutte métallique. Cette réaction est lente par rapport à une réaction en phase gazeuse.

4.1 - Aluminium

L'allumage d'une particule d'aluminium peut avoir lieu si elle est placée dans un milieu oxydant à une température supérieure à 932°K, température de fusion du métal. Les conditions d'allumage sont définies alors par le délai d'allumage, c'est-à-dire l'intervalle de temps qui sépare l'instant où la particule est introduite dans le milieu chaud ou, dans le cas du propergol, l'instant où elle apparaît sur la surface de combustion et le moment de son inflammation. Ce délai dépend du transfert de chaleur entre les gaz brûlés et la particule d'aluminium. Il en résulte que les conditions d'allumage sont déterminées principalement par le diamètre de la particule puisque les processus d'allumage sont régis par des phénomènes qui se produisent à la surface et non par la diffusion comme dans les cas de combustion.

Si on suppose que l'énergie transmise à la particule d'aluminium sert à élever sa température initiale - T_{iN} jusqu'à la température d'allumage - T_{all} , cette énergie est égale à

$$Q_1 = \pi d_p^2 h (T_g - T_{all})$$

où d_p est le diamètre de la particule, T_g la température des gaz chauds et h le coefficient de convection donné par la formule

$$h = \frac{Nu \lambda_g}{d_p}$$

avec Nu le nombre de Nusselt et λ_g la conductibilité thermique des gaz.

L'accroissement de la température de la particule est donné par

$$Q_2 = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 c_p \frac{dT}{dt}$$

ρ_p étant la densité de la particule, c_p la chaleur spécifique. En égalant les deux énergies $Q_1 = Q_2$, on obtient

$$dt = \frac{\rho_p c_p d_p^2}{6 Nu \lambda_g} \cdot \frac{dT}{T_g - T_{all}}$$

d'où après intégration, le délai d'allumage t_{all} est

$$t_{all} = \frac{\rho_p d_p^2}{6 Nu \lambda_g} \left(c_p \ln \frac{T_g - T_{in}}{T_g - T_{all}} + \frac{L_{fus}}{T_g - T_{fus}} \right) \quad (4.1.1.)$$

L_{fus} étant la chaleur de fusion de l'aluminium et T_{fus} la température de fusion. On voit donc que le délai d'allumage est proportionnel au diamètre de la particule, à la température de gaz et à la température d'allumage, elle-même dépend de la nature des gaz environnants ainsi que des dimensions de particules métalliques. Les expériences de FRIEDMAN et MAČEK [5], portant sur la combustion des particules d'aluminium de 15 à 67 μ de diamètre, introduites séparément dans une atmosphère chaude composée de propane, oxygène et azote, ont montré que la température d'allumage de l'aluminium est très voisine de la température de fusion de la couche protectrice d'alumine (2 320°K). D'autre part GORDON [29] a réussi à enflammer des particules très fines d'aluminium à une température inférieure à 1 500°C. GUREVIČ et ses collaborateurs [30] ont étudié les conditions limites de l'allumage de l'aluminium. Leurs résultats, présentés sur les figures 16 et 17, indiquent que la température limite de l'allumage est d'autant plus basse que le diamètre de la particule est faible et la concentration volumique en oxygène est élevée. On peut constater, par exemple, que pour $c_{O_2} = 0,2$, la température limite de l'allumage est de 720°C pour une particule d'aluminium de 6 μ de diamètre alors qu'elle est de 1 850°C dans le cas d'une particule de 46 μ . La température limite de l'allumage est donnée, d'après leurs résultats, par la loi empirique suivante :

$$T_{all} = T_{fus_{oxy}} - 0,6 \left[\frac{c_{O_2}^{0,3}}{\lambda_g} \cdot d_p \cdot \exp(-0,85\sqrt{d_p}) \right] \quad (4.1.2)$$

$T_{fus_{oxy}}$ étant la température de fusion de l'oxyde ($\sim 2\,320\text{K}$), C_{O_2} la concentration volumique en oxygène et d_p le diamètre de la particule. Pour expliquer le fait que la température d'allumage varie considérablement en modifiant la dimension de la particule on peut proposer le modèle suivant : La température de la particule atteint tout d'abord celle du milieu et puis la dépasse grâce à l'énergie libérée par l'oxydation du métal. Cette oxydation augmente la masse de la couche d'oxyde entourant la particule, ce qui conduit à diminuer les caractéristiques de diffusion de cette couche. Par conséquent le taux d'accroissement de la température de la particule commence à diminuer. Si la particule est très fine ($d_p \leq 5\,\mu$), sa température peut atteindre, par cet échauffement, la température de fusion de l'alumine et l'allumage peut avoir lieu. Dans le cas d'une particule plus grosse, la diminution de la vitesse d'oxydation réduit de plus en plus la chaleur libérée, la température de la particule atteint alors une valeur maximale et puis diminue asymptotiquement vers la température du milieu.

Si l'atmosphère entourant la particule contient des gaz corrosifs, comme par exemple l'acide chlorhydrique ou des oxydes de chlore, l'inflammation de l'aluminium peut avoir lieu à des températures plus basses que la température de fusion de l'alumine. En effet, il est possible d'enflammer des particules d'aluminium, placées dans la flamme de décomposition du perchlorate d'ammonium, dont la température ne dépasse pas $1\,300\text{K}$.

L'allumage des particules de l'aluminium, issues de propergols métallisés, a lieu, comme les expériences l'ont montré, beaucoup plus vite que l'allumage de particules individuelles de dimensions analogues. Si à la température de courant gazeux ($\sim 2\,400\text{K}$), le délai d'inflammation d'une particule individuelle de $70\,\mu$ de diamètre est de l'ordre de 15 ms, il ne dépasse pas 5 ms dans le cas d'une combustion d'un propergol contenant 10 % d'aluminium. En effet l'augmentation de la concentration de particules qui brûlent simultanément entraîne l'échauffement de celles se trouvant sur la surface de combustion. Dans ce cas le délai d'inflammation est déterminé non seulement par les échanges thermiques avec les produits gazeux de la combustion mais aussi par l'arrivée supplémentaire de chaleur, par conduction et rayonnement, issue des particules d'aluminium en combustion. Par conséquent il est vraisemblable que le temps d'échauffement d'une seule particule et aussi le délai d'allumage diminuent.

Combustion

La cinématographie à grande vitesse de particules d'aluminium enflammées ainsi que le figeage brusque de la réaction ont permis de proposer des mécanismes possibles de la combustion de l'aluminium. Le plus classique est celui d'un processus de diffusion avec combustion des vapeurs d'aluminium avec l'oxygène, accompagnée par une formation d'un nuage de très fines particules d'alumine entourant la goutte métallique qui se vaporise.

La figure 18 montre l'aspect de la goutte d'aluminium en combustion. On distingue assez bien le diamètre de la goutte, la zone de combustion l'entourant et la traînée longue d'alumine condensée, parfois lumineuse tout près de la particule. La forme spirale de cette traînée, observée souvent, met en évidence le mouvement de rotation de la goutte dû probablement au fait que sa combustion n'est pas symétrique. Dans de nombreux cas la flamme qui enveloppe le sphérule d'aluminium est ouverte et comporte une partie effilée s'étirant dans le courant gazeux. Si le milieu comburant contient de la vapeur d'eau on observe une accumulation d'alumine liquéfiée sur une partie de la surface de la goutte. La dimension de cette calotte

émissive d'oxyde ne cesse d'augmenter pendant toute la durée de la combustion. Il en résulte que la zone de la combustion est du côté de la surface métallique exposée au gaz comburant environnant. Les photographies de la figure 19, prises au microscope électronique à balayage, montrent la calotte resolidifiée d'alumine sur la surface de la particule. On peut constater que la surface de la calotte est très lisse par rapport au reste de la particule.

Le phénomène de la fragmentation de la goutte brûlée a été observé par plusieurs chercheurs. FRIEDMAN et MAČEK [5] estiment que l'éclatement provient de la rupture des sphères creuses d'alumine due au déséquilibre entre la pression des vapeurs à l'intérieur de la bulle d'un côté et les forces de tension superficielle de la couche d'oxyde de l'autre. BARRERE [31] suppose que la fragmentation intervient lorsqu'une combustion dissymétrique a lieu, la couche d'alumine formée près de la surface, conduit dans cette zone à un transfert de chaleur important et cette dissymétrie dans le chauffage peut provoquer une rupture de la particule.

Le temps de combustion d'une particule d'aluminium peut être calculé approximativement par la théorie de la combustion d'une goutte d'hydrocarbure brûlant dans l'air. Une théorie détaillée est donnée par WILLIAMS [32]; nous rappellerons simplement les équations principales qui servent à calculer le temps de combustion.

Le débit vaporisé issu de la goutte, $\dot{m}$, est donné par la relation :

$$\dot{m} = - \frac{d}{dt} \left(\frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 \right) = - \frac{\pi}{2} \rho_p d_p^2 \frac{d(d_p)}{dt} - \frac{\pi}{6} d_p^3 \left(\frac{d\rho_p}{dt} \right) \left(\frac{dT_p}{dt} \right)$$

Bien que la durée de combustion de la particule d'aluminium est proportionnelle au diamètre à la puissance 1,5, on utilise le modèle classique d'une flamme de diffusion sphérique avec la loi :

$$d_p^2 = d_{p_0}^2 - Kt$$

d'où

$$\frac{d(d_p)}{dt} = - \frac{K}{2 d_p}$$

Si on suppose que la température à la surface de la goutte reste constante, donc $\frac{dT_p}{dt} = 0$, on obtient le débit vaporisé sous la forme ;

$$\dot{m} = \frac{\pi}{4} \rho_p d_p K$$

Dans la zone comprise entre la goutte métallique et la flamme de diffusion qui l'entoure, le débit vaporisé s'écrit :

$$\dot{m} = \frac{2 \pi \lambda_g d_p}{c_{pg}} \ln \left[1 + \frac{c_{pg} (T_f - T_p)}{L_v} + \frac{\Delta H_c c_{O_2 \infty}}{L_v \mathcal{M}_{O_2} \nu_{O_2}} \right]$$

avec :

T_f - température de la flamme de diffusion ($\sim 3\,800^\circ\text{K}$ pour l'aluminium),

T_p - température de la surface de la goutte ($\sim 2\,700^\circ\text{K}$),

L_v - chaleur de vaporisation,

ΔH_c - chaleur de combustion,

c_{pg} - chaleur spécifique des gaz,

λ_g - conductibilité thermique des gaz,

$c_{O_2 \infty}$ - concentration d'oxygène dans les gaz brûlés,

$\mathcal{M}_{O_2}$ - masse molaire de l'oxygène,

ν_{O_2} - coefficient stoechiométrique de l'oxygène.

De l'équation précédente on obtient la constante de combustion k ;

$$k = \frac{2 \lambda_g}{c_{pg} \rho_p} \ln \left[1 + \frac{c_{pg} (T_f - T_p)}{L_v} + \frac{\Delta H_c c_{O_2 \infty}}{L_v \mathcal{M}_{O_2} \nu_{O_2}} \right] \quad (4.1.2)$$

On peut remarquer que la concentration massique de l'oxygène disponible dans les gaz entourant la particule d'aluminium détermine sa durée de combustion. DAVIS [33], utilisant un mélange de CO_2 , O_2 , N_2 à $2\,500^\circ\text{K}$, a obtenu pour des particules d'aluminium de $60\,\mu$, un abaissement du temps de combustion de 13 à 5 ms, lorsque la concentration d'oxygène dans le mélange chaud varie de 25 à 60 %.

D'après les résultats de BELYAEV et ses collaborateurs [47], la durée de combustion de la particule d'aluminium est donnée par une loi de la forme suivante :

$$t = 0,67 \frac{d_p (\mu)^{1,5}}{(C_{O_2} \%)^{0,9}} \quad (\text{m.s.})$$

D'autre part ils trouvent que t est pratiquement indépendant de la température du milieu oxydant si celle-ci est supérieure à 2 000°K . Cela s'explique par le fait que la goutte d'aluminium est entourée par une zone de réaction dont la température est proche de la température de vaporisation de l'alumine ($\sim 3\,800^\circ\text{K}$).

En général, les gaz issus de la combustion des propergols contiennent peu d'oxygène disponible, ce qui a pour effet d'augmenter la durée de combustion des particules d'aluminium. La valeur de la constante de combustion k varie entre 10^{-3} et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, selon la concentration d'oxygène, ce qui indique un temps de combustion de 40 à 100 ms pour une goutte d'aluminium de 100μ de diamètre.

4.2 - Magnésium

Le magnésium étant un métal volatil, dont la température d'ébullition est nettement inférieure à celle de son oxyde non protectrice, s'enflamme à des températures relativement basses. D'après CASSEL et LIEBMAN [13], la température d'allumage dans l'air des particules de magnésium varie entre 910 et 1050°K. Elle est d'autant plus faible que le diamètre de la particule est grand. La combustion du magnésium est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers une coquille poreuse d'oxyde qui entoure la particule. On peut cependant concevoir un mécanisme inverse selon lequel l'intérieur de cette coquille est rempli de vapeur de magnésium qui diffuse à travers la coquille et réagit ensuite avec l'oxygène. La vitesse de combustion est dans ce cas déterminée par la diffusion du métal. Les dépôts de la combustion du magnésium sont constitués par un nuage de très fines particules d'oxyde, dont les dimensions sont inférieures à 1 micron, ainsi que par des sphères creuses d'oxyde de magnésium, légèrement plus grandes que les particules originales comme l'ont indiqué FASSEL et ses collaborateurs [34]. Si la combustion a lieu dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau, on constate que la vitesse de combustion diminue lorsque la concentration en eau augmente.

Si on suppose que dans le cas de la combustion du magnésium le processus de diffusion est moins rapide que le processus chimique de la réaction, la vitesse de combustion peut être décrite par la relation suivante :

$$\frac{\rho_p}{M_{O_2}} \cdot \frac{\pi}{2} d_p^2 \frac{d(d_p)}{dt} = \frac{V_{O_2} \bar{D}}{R T_f} \cdot 2\pi d_f \ln \frac{p - p_{O_2}}{p - p_{O_2\infty}}$$

avec :

ρ_p - densité de la particule,

M_{O_2} - masse molaire de l'oxygène,

V_{O_2} - coefficient stoechiométrique de l'oxygène ($V_{O_2} = 2$),

d_p - diamètre de la particule,

$\bar{D}$ - coefficient moyen de diffusion,

T_f - température de la flamme entourant la goutte métallique

d_f - diamètre de la flamme

p - pression totale

p_{O_2} - pression partielle de l'oxygène tout près de la goutte

$p_{O_2\infty}$ - pression partielle de l'oxygène loin de la goutte

Après l'intégration de l'équation précédente, le temps de la combustion de la particule de magnésium est donné par :

$$t = \frac{2p}{M_{O_2} V_{O_2}} \frac{RT_f}{\bar{D}P} \frac{d_{p_0}^3}{12 d_f} \ln \frac{p - p_{O_2}}{p - p_{O_2\infty}} \quad (4.2.1)$$

L'application de cette formule montre que la durée de combustion de magnésium est nettement plus courte que celle d'aluminium. Pour une particule de Mg de 50μ , brûlée dans l'air, le temps de combustion est de 2 ms environ tandis que pour une particule d'aluminium du même diamètre il est de l'ordre de 10 ms.

4.3 - Bore

Le bore, comme le molybdène et le tungstène, est un métal non volatil dont la température d'ébullition excède la température d'ébullition de son oxyde volatil. De ce fait sa combustion peut être considérée comme une réaction hétérogène à la surface. Pendant la phase d'allumage, la surface de la particule métallique se couvre par une couche protectrice d'oxyde qui se vaporise. Cette vaporisation rend difficile la diffusion de l'oxydant vers la surface du métal passant par une couche liquide d'oxyde de bore. Si la température ambiante est relativement basse ($T_0 < 1800^\circ K$) cette couche ne se vaporise pas rapidement et constitue donc une sorte de barrière entre le comburant et le métal ce qui provoque l'extinction. MAČEK et SEMPLE [14] ont étudié la combustion des particules de bore introduites dans des gaz brûlés comburants dont la température était comprise entre 1800 et 2950°K. Ils ont constaté que la combustion de la particule se fait en deux étapes séparées par une extinction momentanée. Le rallumage de la particule intervient après la vaporisation complète de la couche d'oxyde laissant la surface solide du métal exposée aux gaz oxydants. La vitesse de combustion est alors contrôlée par la diffusion de ces oxydants à travers les vapeurs de l'oxyde entourant la particule. Toujours selon MAČEK et SEMPLE, durant la première étape, qui est bien plus courte que la seconde, la combustion est lente en raison de la présence d'oxyde condensée; de ce fait, une faible partie seulement de la particule est consommée. La deuxième étape, accompagnée par une flamme légèrement plus brillante, conduit à la combustion complète de la particule de bore.

Dans l'hypothèse où la combustion est gouvernée par la diffusion des oxydants vers la particule, la durée de la combustion est en effet le temps nécessaire pour diffuser une quantité suffisante d'oxydant j au front de la flamme pour brûler entièrement la particule métallique. Ce temps est donné par la formule :

$$t_j = \frac{\left(\frac{\rho_p}{M}\right) v_j d_p^2}{8 \frac{d_f}{d_p} \frac{D_j}{RT_j} p \ln \frac{p}{p-p_j}}$$

avec :

ρ_p - densité de la particule

M - masse moléculaire

v_j - coefficient stoechiométrique d'espèce j (O_2 , H_2O , CO_2 ...)

d_p - diamètre de la particule

d_f - diamètre de la flamme

D_j - coefficient de diffusion d'espèce j

T_j - température d'espèce j

p - pression totale

p_j - pression partielle d'espèce j

La durée totale de la combustion est donc donnée par :

$$\frac{1}{t} = \sum_j \frac{1}{t_j} = \frac{8 \frac{d_f}{d_p}}{\left(\frac{\rho_p}{M}\right) d_p^2} \sum_j \frac{\frac{D_j}{RT_j} p \ln \frac{p}{p-p_j}}{v_j} \quad (4.3.1)$$

Cette théorie élémentaire est assez bien vérifiée par les résultats expérimentaux de MAČEK et SEMPLE.

5 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/ALUMINIUM

Les mélanges composés de perchlorate d'ammonium et d'aluminium ont une combustion régulière et autonome dans une atmosphère d'azote, si certaines conditions relatives à la pression et au rapport de mélanges sont satisfaites. Dans ces cas le métal pulvérulent, contenu dans les interstices laissés entre les cristaux du P.A., s'allume, bien que la température de fin de combustion soit loin d'atteindre 2 320°K - température de fusion de la couche protectrice d'alumine. On peut donc supposer que des produits de décomposition du perchlorate d'ammonium, en premier lieu l'acide chlorhydrique, les oxydes de chlore et les vapeurs d'eau, jouent un rôle prépondérant dans le processus d'inflammation de l'aluminium. On estime que la couche mince d'alumine, qui vraisemblablement devient hydratée, est assez rapidement attaquée par les gaz corrosifs. La haute température de la zone de combustion facilite et accélère cette réaction assez vive même à la température ambiante. Il en résulte que la couche d'oxyde se ramollit et cela se traduit par l'apparition des fissures sur la surface de la particule comme en témoignent les images de la figure 20. A travers ces fissures l'aluminium fondu peut s'échapper. Les particules métalliques étant en contact les unes avec les autres, la formation des agglomérats constitués par plusieurs particules devient alors inévitable.

Des études portant sur la combustion de propergols solides métallisés ont permis de constater quelques régularités dans l'apparition de ce phénomène. En particulier on a montré expérimentalement que le degré d'agglomération croît avec la concentration de métal et aussi lorsque les dimensions de particules d'aluminium et la pression à l'intérieur de la bombe diminuent.

L'analyse cinématographique a permis de faire quelques remarques relatives au mécanisme de ce phénomène. L'agglomérat d'aluminium a une structure poreuse irrégulière qui ressemble à celle de flocons. Il prend naissance à la surface de combustion puis s'élève par suite de l'écoulement. Ces flocons grossiers peuvent se trouver longtemps au voisinage de la surface de combustion et leur mouvement latéral provoque parfois un agglomérat. Ils commencent généralement à s'enflammer à leur extrémité la plus chaude et se transforment, par coalescence, en grosses gouttes éblouissantes de diamètre parfois supérieur à 500 μ . La figure 21 représente schématiquement différentes étapes de la combustion d'un agglomérat d'aluminium déjà enflammé. On s'aperçoit que la durée de la formation de la goutte à partir de l'agglomérat est relativement long. Elle est de 20 ms pour une goutte de 250 μ de diamètre. Si l'allumage de l'agglomérat n'a pas eu lieu à la surface, il est entraîné par suite de l'écoulement en tournoyant. On peut penser que ce mouvement irrégulier est dû à ce que l'agglomérat est loin d'être symétrique. L'oxydation et la combustion à la surface dans un milieu aussi hétérogène en composition peut également être dissymétrique.

5.1 - Vitesse de combustion des mélanges P.A./Al

5.1.1 - Généralités

L'influence de la combustion de l'aluminium sur la vitesse de régression du propergol peut être discutée en tenant compte des arguments suivants :

a) Les particules d'aluminium, dispersées au sein du P.A. ont une capacité thermique nettement plus grande que celle du comburant. Leur échauffement sur la surface de combustion absorbe une certaine quantité d'énergie qui peut servir à décomposer plus rapidement le perchlorate. Il en résulte donc que la vitesse de régression diminue.

b) L'énergie thermique transmise à l'intérieur de la phase condensée augmente localement en raison de la haute conductivité de chaque particule métallique. La régression de la surface devient conique autour de chaque particule. Il ressort que la vitesse de combustion augmente en vertu de l'accroissement de la surface de gazéification. Cela est particulièrement vrai dans le cas où des fils d'aluminium sont incorporés dans le propergol.

c) La présence de particules fondues d'aluminium sur la surface de combustion provoque parfois une formation des filets liquides ou même un film liquide continu ce qui peut empêcher localement la décomposition du perchlorate; par conséquent la vitesse de combustion diminue. Ceci est vrai pour les mélanges très riches en aluminium.

d) Brûlant partiellement dans la zone de la flamme de décomposition du comburant, les agglomérats métalliques y libèrent une certaine quantité d'énergie. Cela ne peut qu'accroître la vitesse de combustion.

e) Les agglomérats d'aluminium sont inertes dans la zone de la flamme et ne s'enflamment que loin de la surface du propergol. L'énergie dégagée par leur combustion ne modifie que peu le transfert de chaleur à la surface. Par contre, l'énergie nécessaire pour fondre l'aluminium peut réduire légèrement la vitesse de combustion.

Dans la première phase de cette étude nous avons déterminé par cinématographie rapide la vitesse linéaire de régression de différents mélanges comprimés de perchlorate d'ammonium et d'aluminium en fonction de la pression, de la granulométrie du P.A., du rapport de mélange, de la granulométrie de la poudre d'aluminium introduite, avec et sans la présence de catalyseurs.

5.1.2 - Influence de la pression

Les problèmes rencontrés pour obtenir une combustion régulière de mélanges P.A./Al ont conduit à déterminer la pression limite de combustion au dessous de laquelle la décomposition autonome du comburant ainsi que l'inflammation du métal n'est plus possible. Cette pression dépend du rapport de mélange, de la granulométrie de grains du P.A., de la densité de l'éprouvette et de l'aire de la surface de combustion. Dans le meilleur cas la pression minimale était de 22 atm donc très proche de celle relative au perchlorate d'ammonium pur.

La figure 22 représente la variation de la vitesse de combustion des mélanges P.A./Al en fonction de la pression. On peut remarquer qu'à basse pression ($25 < p < 50$ atm) la vitesse de régression de ces mélanges est plus faible que celle du P.A. pur tandis qu'à des pressions plus élevées la vitesse de combustion des mélanges P.A./Al croît rapidement. L'explication de ce phénomène est, nous semble-t-il, la suivante. Aux basses pressions l'inflammation de l'aluminium est difficile, en particulier lorsque la

concentration du métal est élevée. Son échauffement réduit l'énergie reçue par les grains du comburant de sorte que la vitesse linéaire de régression diminue. Au fur et à mesure que la pression de fonctionnement augmente, l'allumage de particules d'aluminium intervient de plus en plus près de la surface de combustion, ce qui modifie le transfert de chaleur à la surface. Dans ce cas la vitesse de régression augmente plus rapidement que celle relative au perchlorate d'ammonium pur, comme en témoigne la figure 22. En exprimant la loi de la vitesse de combustion sous la forme $v_b = a \cdot p^n$, on constate, pour les mélanges 90 % P.A./10 % Al, que l'exposant n de la pression varie de 1,5 à 0,4 lorsqu'on dépasse 60 atm. Pour les mélanges 80 % P.A./20 % Al les valeurs respectives de n sont 1,2 et 0,8. Rappelons que l'exposant est de l'ordre de 0,5 pour le P.A. pur.

5.1.3 - Influence de la granulométrie du P.A.

Comme pour le perchlorate d'ammonium pur, la vitesse de combustion de mélanges P.A./Al dépend de la granulométrie des cristaux du comburant. Trois grandeurs de cristaux ont été étudiées : $\phi < 55 \mu$, $55 < \phi < 80 \mu$, $80 < \phi < 125 \mu$. On peut remarquer que la vitesse de régression est d'autant plus importante que les grains sont fins comme le montre la figure 23. A 50 atm, par exemple, les valeurs enregistrées pour la vitesse de combustion de mélanges 90 % P.A./10 % Al étaient respectivement : 0,88, 0,82 et 0,74 cm/s. On peut noter également que l'écart diminue à mesure que la pression ambiante augmente de sorte que son influence cesse au dessus de 80 atm.

De plus, la cinématographie de la combustion nous a permis de constater que le délai d'inflammation de l'aluminium, incorporé dans la masse du P.A., est d'autant plus long que les grains du comburant sont gros. Une explication de ce phénomène consiste à admettre que le volume des interstices laissés entre les petits cristaux de P.A. est trop faible pour contenir plusieurs particules d'aluminium dont le diamètre est de l'ordre de 30μ . Il en résulte que ces dernières sont dispersées et éloignées les unes des autres, donc l'agglomération de plusieurs particules ne peut pas être importante, ce qui diminue le délai d'allumage. Il n'en est pas de même lorsque les grains du perchlorate sont gros; dans ce cas le volume des interstices, qui est proportionnel au diamètre du grain, devient important et peut contenir plusieurs particules. Il ressort qu'au moment de leur apparition sur la surface de combustion elles forment de gros agglomérats d'aluminium qui ont du mal à s'enflammer près de la surface.

5.1.4 - Influence du rapport de mélange

La combustion d'un mélange comprimé, composé uniquement de perchlorate d'ammonium et d'aluminium, devient de moins en moins complète lorsqu'on augmente la charge métallique dans l'éprouvette. La figure 24 montre des séries de photos prises au cours de la combustion de mélanges P.A./Al à 45 atm. La série «a» illustre l'aspect de la combustion du mélange 90 % P.A./10 % Al. On voit que l'aluminium s'enflamme assez régulièrement et que les gouttes métalliques ont un diamètre inférieur à 150μ environ. Lorsque la teneur en aluminium est de 20 % on constate que le délai d'allumage est long et peut atteindre parfois 1 s. Dans ce cas on observe, au début de la combustion, une formation importante des agglomérats d'aluminium qui se détachent de la surface de combustion avant d'être enflammés. Puis un allumage aléatoire d'un seul agglomérat entraîne immédiatement l'inflammation des autres, comme en témoigne la série «b». Les expériences montrent que les gouttes d'aluminium issues de cette combustion ont une dimension très importante, parfois de l'ordre d'un millimètre. Dans ces conditions les résultats de mesure de la vitesse de régression varient d'un essai à l'autre du fait de la non uniformité de la combustion.

Bien que le rapport du mélange stoechiométrique correspond à une concentration de l'aluminium de 27,7 %, nous n'avons pas réussi à obtenir l'allumage du métal si sa concentration dans le mélange était supérieure à 25 % et cela même à 90 atm. En effet dans ce cas on assiste à une déflagration rapide du perchlorate à travers un agglomérat métallique qui s'oxyde et s'échauffe au rouge, comme le montre la série « c ». Le bloc conserve sa forme parallélépipédique de sorte qu'après combustion on obtient une masse spongieuse composée en majeure partie d'aluminium.

Si l'on se reporte aux courbes de la figure 22, on peut remarquer que la vitesse de combustion diminue lorsqu'on augmente la concentration de l'aluminium. A 80 atm par exemple, la vitesse de combustion est de 1,15 cm/s pour le mélange 90 % P.A./10 % Al, alors que pour le mélange contenant 20 % d'aluminium la vitesse de régression est de 0,94 cm/s. Ce résultat s'explique si l'on considère que la combustion du métal est moins complète dans le cas des mélanges riches en aluminium. Pour accélérer l'inflammation de particules métalliques, il nous a paru logique d'introduire dans les mélanges P.A./Al, des catalyseurs tels que l'oxyde cuivreux et le bore, susceptibles de modifier les conditions de transfert de chaleur tout près de la surface de combustion.

5.1.5 - Influence de l'oxyde cuivreux

Nous avons vu au paragraphe 3 que l'incorporation d'oxyde cuivreux au sein du perchlorate d'ammonium conduit à ce que les réactions exothermiques en phase gazeuse se produisent tout près de la surface de combustion, ce qui a pour effet d'accroître le flux d'énergie reçue par la phase condensée. On pouvait donc prévoir que dans ces conditions l'allumage de particules d'aluminium (agglomérats) intervient plus rapidement.

Dans les mélanges P.A./Al nous avons introduit 2 % d'oxyde cuivreux. Cet additif s'est montré très efficace puisqu'il a amélioré nettement l'allumage et la combustion de l'aluminium. Les résultats immédiats de cette incorporation sont les suivants :

- a) Vitesse linéaire de régression plus importante que celle enregistrée en l'absence de Cu_2O .
- b) Inflammation rapide de l'aluminium même dans les cas où sa concentration dans le mélange est supérieure à 50 %.
- c) Abaissement notable de la pression limite de combustion.

Sur la figure 25, qui représente la variation de la vitesse de combustion de mélanges P.A./Al/2 % Cu_2O en fonction de la pression, on constate deux faits : d'une part, les valeurs de v_b sont bien supérieures à celles obtenues pour les mélanges P.A./Al. Par exemple, à 50 atm et pour un mélange contenant 10 % d'aluminium, la vitesse de combustion est de 1,97 cm/s alors qu'en l'absence d'oxyde cuivreux elle est de 0,82 cm/s seulement, d'autre part on remarque que la proportion stoechiométrique n'est pas le meilleur rapport de mélange pour obtenir une vitesse de combustion élevée. En effet v_b augmente au début avec la concentration jusqu'à environ $\gamma_{\text{Al}} = 10$ % et puis elle ne cesse de décroître.

La figure 26 montre deux séries de photos prises au cours de la combustion de mélanges riches en aluminium. La série «a», relative à la combustion du mélange 68 % P.A./30 % Al/2 % Cu_2O , indique que les agglomérats métalliques s'allument tout près de la surface de combustion et se transforment très rapidement, par coalescence, en gouttes dont le diamètre varie entre 100 et 500 microns. On voit donc que si l'oxyde cuivreux est susceptible d'accélérer l'inflammation de l'aluminium, il n'empêche pas cependant la formation de très grosses gouttes métalliques, ce qui est évidemment très souhaitable. Lorsque la concentration massique de l'aluminium est de l'ordre de 50 % (série «b»), on constate que le délai d'allumage est long, parfois supérieur à 1 s. Lorsque l'inflammation intervient, elle est très violente et rend très difficile la visualisation correcte du phénomène. Nous avons remarqué, dans ce cas, que pratiquement toute la masse métallique se transforme en une ou deux grosses sphères d'aluminium qui brûlent partiellement faute d'une quantité suffisante d'oxygène, issue de la décomposition du comburant.

Quant à la pression limite de combustion, on peut constater sur la figure 27 que l'introduction de Cu_2O dans les mélanges P.A./Al, conduit à un abaissement net de cette pression minimale, d'autant plus significatif que la teneur en aluminium est élevée. Avec $Y_{Al} = 10\%$ la pression limite est ramenée de 22 à 6 atm, tandis qu'avec $Y_{Al} = 25\%$ elle diminue de 80 à 14 atm. Par ailleurs on peut remarquer qu'une extrapolation de courbes $v_b = f(p)$, présentées sur la figure 25, jusqu'à la pression limite respective, donne une vitesse limite de régression approximativement la même pour tous les rapports de mélange. On voit donc que le critère du débit unitaire limite $\dot{m}_L$, développé au paragraphe 3.8.2, permet de définir la pression limite de combustion aussi bien pour le perchlorate d'ammonium que pour les mélanges P.A./Al.

En étudiant le délai d'autoinflammation des mélanges P.A./Al/2 % Cu_2O , soumis à une température ambiante de 280°C, on s'aperçoit que le délai le plus court est obtenu pour le mélange contenant 10 % d'aluminium. Il convient de rappeler que cette composition possède la pression limite la plus basse. Il est d'ailleurs intéressant de constater, en comparant la figure 27 avec la figure 28, que les deux courbes $P_L = f(Y_{Al})$ et $t_{all} = f(Y_{Al})$ ont la même allure.

5.1.6 - Influence de la granulométrie de l'aluminium

Comme nous l'avons déjà indiqué, les caractères de l'allumage et de la combustion de particules d'aluminium, dépendent fortement de leur diamètre. Il était intéressant d'étudier l'influence de la granulométrie de la poudre d'aluminium sur la combustion des mélanges P.A./Al/2 % Cu_2O et en particulier sur la vitesse de combustion.

Jusqu'à présent, la poudre d'aluminium introduite dans les mélanges à base de perchlorate d'ammonium était de type H 30 ($\phi_{Al} = 30 \mu$). Nous avons constaté que la combustion du métal est caractérisée par la formation sur la surface de grosses gouttes dont le diamètre est compris entre 100 et 500 microns. De plus, on a noté que le rendement de la combustion de l'aluminium est assez faible aux pressions modérées ($p < 30$ atm). L'utilisation de la poudre de l'aluminium de type H 5 ($\phi_{Al} = 5 \mu$) dans les mélanges P.A./Al, modifie considérablement l'aspect et les caractéristiques de la combustion de ces mélanges. Au cours de la combustion on s'aperçoit que l'inflammation de particules fines d'aluminium est immédiate et qu'elles sont très rapidement entraînées par les gaz de combustion. Puisque leur temps de séjour sur la surface est court l'agglomération n'est pas importante, c'est ce qui permet la formation de petites gouttes d'aluminium dont le diamètre ne dépasse pas 150 μ , comme le montre la figure 29. Le rendement de la

combustion d'aluminium est, dans ce cas, très élevé par rapport à la poudre H 30. Les expériences de WATERMEIR [8] et POVINELLI [10], portant sur la combustion d'aluminium incorporé dans des propergols solides composites, ont montré que le phénomène d'agglomérat est moins important lorsque la granulométrie initiale de la poudre métallique est plus faible. Cependant leurs résultats n'indiquent pas une nette diminution des dimensions des gouttes d'aluminium comme il en est dans le cas de mélanges P.A./Al. Une explication de cette différence de dimensions des gouttes est basée sur le fait que les conditions de température à la surface de combustion et à l'intérieur de la phase condensée ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Une autre explication consiste à admettre que dans le cas des propergols composites, les particules d'aluminium sont enrobées dans la matière plastique. A la suite de la combustion, le liant plastique disparaît laissant à la surface des dentelles constituées par les particules métalliques. La dimension de l'agglomérat dépend essentiellement de la quantité d'aluminium présentée dans les interstices laissés entre les cristaux du P.A. Il ressort que, pour un rapport de mélange fixé, les dimensions de gouttes dépendent de la granulométrie de grains du perchlorate et non de celle de l'aluminium. En l'absence de la matière plastique, la distribution des interstices dépend aussi bien de la granulométrie du comburant que de celle de la poudre métallique. Si le volume de la particule est bien plus grand que celui du pore (cas de la poudre H 30), on peut supposer que le propergol est constitué par des couches successives de perchlorate et d'aluminium. La décomposition rapide du comburant laisse un très grand nombre de particules métalliques sur la surface de combustion. Le délai d'inflammation étant proportionnel au carré du diamètre de la particule, on peut admettre qu'avant que l'allumage intervienne, un agglomérat important peut avoir lieu, ce qui conduit à la formation de grosses gouttes d'aluminium. Par contre si le volume de la particule est plus petit que celui du pore (cas de la poudre H 5), alors les particules se regroupent dans les interstices, d'où la formation des gouttes d'aluminium de petites dimensions.

Bien que la combustion de mélanges P.A./Al/2 % Cu_2O , chargés en poudre d'aluminium très fine (H 5), est vive et apparemment complète, leurs vitesses de régression sont moins importantes par rapport à celles de mélanges analogues contenant de l'aluminium H 30. La figure 30 représente la variation de la vitesse de combustion des mélanges 88 % P.A./10 % Al/2 % Cu_2O en fonction de la pression. On constate que l'écart entre les vitesses est significatif, en particulier aux pressions modérées. A 30 atm, par exemple, on obtient avec la poudre H 5, $v_b = 1,18$ cm/s tandis qu'avec la poudre d'aluminium H 30 la vitesse de combustion est de 1,53 cm/s. Ce résultat s'explique si l'on considère que la poudre H 30 conduit à la formation de très grosses gouttes qui commencent à brûler sur la surface de combustion du propergol. Cela modifie notablement le transfert de chaleur à la surface, de sorte que la vitesse de régression augmente.

5.1.7 - Bore comme promoteur dans les mélanges P.A./Al

Il nous a paru intéressant d'étudier les caractéristiques de la combustion des mélanges P.A./Al contenant un additif hautement énergétique comme le bore. Nous avons vu au paragraphe 4 que l'allumage de particules de bore est relativement facile et nécessite des températures inférieures à celles de l'aluminium. On peut donc penser que l'inflammation du bore entraînerait très rapidement l'allumage de particules d'aluminium qui, à leur tour, permettraient la combustion complète du bore. La figure 31 montre l'aspect de la combustion du mélange 86 % P.A./10 % Al/2 % B/2 % Cu_2O . On s'aperçoit que la combustion de l'aluminium est très vive comme il en est avec un propergol composite métallisé. Les gouttes d'aluminium ont un diamètre relativement faible (100 à 200 μ) alors qu'en l'absence de bore leur dimension peut atteindre 500 μ . L'emploi de la poudre d'aluminium H 5 (au lieu de H 30) permet d'obtenir en présence du bore, des gouttelettes de métal dont le diamètre est inférieur à 100 μ .

L'incorporation de bore, même à faible concentration, dans des mélanges à base de perchlorate d'ammonium, conduit à augmenter considérablement la vitesse de combustion du mélange. La figure 32 représente l'accroissement de cette vitesse dû aux additifs (Al, Cu_2O et B). A 50 atm, par exemple, la vitesse linéaire de régression du P.A. pur est de 0,66 cm/s; elle passe à 0,82 cm/s avec l'introduction de 10 % d'aluminium et à 1,97 cm/s avec 10 % Al + 2 % Cu_2O . En ajoutant dans ce mélange 2 % de bore, la vitesse de combustion atteint une valeur de 3,82 cm/s. On voit donc que le bore modifie énormément le transfert d'énergie à la surface.

5.1.8 - Vitesse de régression du P.A. chargé en métal - Interprétation des résultats

L'adjonction d'un métal à plus de 20 % dans un propergol solide n'a pratiquement pas d'effet sur la vitesse de combustion, cela tient à ce que la combustion du métal a lieu loin de la surface et modifie peu le transfert de chaleur à la surface, exception faite peut-être pour le rayonnement.

L'introduction d'un métal dans le P.A. seul a par contre, comme nous l'avons vu, un effet tout à fait différent; la vitesse de combustion dépendant du pourcentage de métal introduit, de la nature du métal et des catalyseurs.

Comme il n'existe pas à l'heure actuelle de théorie donnant la vitesse de combustion d'un propergol solide hétérogène par suite du caractère complexe de l'écoulement, il n'est donc pas possible de prévoir avec précision l'influence des paramètres agissant sur cette vitesse de régression, on peut toutefois indiquer quelques tendances.

On note tout d'abord aux faibles pressions ou aux pressions modérées un exposant plus élevé de la pression; cela est dû à l'importance dans cette zone des réactions chimiques. Une théorie élémentaire nous permet de mettre en évidence ce fait.

La conservation de l'énergie à la surface s'écrit

$$-\lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_g = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s + \dot{m} \Delta L$$

Nous avons vu que dans le solide

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_s = \dot{m} c (T_s - T_o)$$

on peut donc écrire cette condition en posant $T'_s = T_o - \frac{\Delta L}{c}$

$$-\lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{g_{T=T_s}} = \dot{m} c (T_s - T'_s)$$

L'équation de conservation de l'énergie dans le gaz est donnée par

$$\dot{m} c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_g \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \dot{W}(\xi, T) \Delta H$$

où $\dot{W}(\xi, T)$ est le taux de production chimique et ΔH l'énergie mise en jeu par la réaction de combustion.

La zone gazeuse peut être divisée en deux parties si on admet une zone de combustion mince :

a) Dans la zone de combustion mince $\frac{\partial T}{\partial x}$ est négligeable de sorte que

$$\lambda_g \frac{d^2 T}{dx^2} = - \dot{W}(\xi, T) \Delta H$$

dont l'intégration conduit à

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{T=T_i}^2 = \Delta H \int_{T_i}^{T_F} \frac{\dot{W}(T)}{\lambda_g} dT$$

dans la zone comprise entre la zone de combustion mince et la surface et contrairement à la théorie de ZELDOVICH qui admet que :

$$- \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{T=T_i} = \dot{m} \Delta H$$

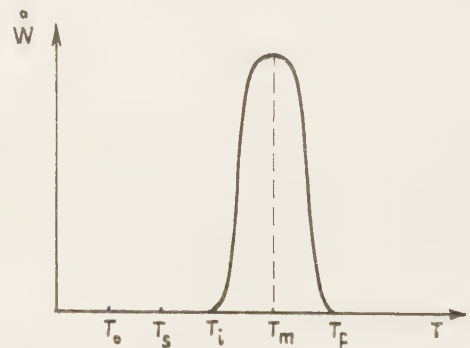
nous admettons un gradient constant dans cette zone et nous posons :

$$- \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{T=T_i} = - \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{T=T_s} = \dot{m} c (T_s - T_s')$$

de sorte que le débit unitaire devient :

$$\dot{m}^2 = \frac{2 \Delta H \lambda_g}{[c(T_s - T_s')]^2} \int_{T_i}^{T_F} \dot{W}(T) dT$$

$\dot{W}(T)$ a l'allure de la courbe ci-contre. Avec l'hypothèse de la zone de réaction mince T_i voisin de T_F , on peut donc pour calculer l'intégrale utiliser la fonction $\delta(1)$ de DIRAC, l'intégrale étant égale à la fonction $\dot{W}$ au maximum T_m ; et comme T_m est voisin de T_F nous pouvons



admettre que :

$$\int_{T_1}^{T_F} \dot{W}(T) dT = B p^n T_F^{\alpha-n} e^{-\frac{T_A}{T_F}}$$

n étant l'ordre de la réaction et B une constante.

A basse pression, les phénomènes chimiques étant prépondérants, le débit unitaire $\dot{m}$ est proportionnel à $p^{\frac{n}{2}}$ pour une réaction du deuxième ordre, donc $\dot{m}$ est proportionnel à p .

1 - Considérons le cas d'un diluant solide inerte de fraction massique Y_M (métal ne participant pas à la combustion), le rapport du débit unitaire $\dot{m}$ au débit unitaire du P.A. $\dot{m}_{P.A.}$ est égal à :

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{P.A.}} = \frac{1}{1 - Y_M} \left\{ \frac{\Delta H \lambda_g T_F^{\alpha-n} e^{-\frac{T_A}{T_F}}}{[C(T_s - T_s')]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\Delta H \lambda_g T_F^{\alpha-n} e^{-\frac{T_A}{T_F}}}{[C(T_s - T_s')]^2} \right\}_{P.A.}^{\frac{1}{2}}$$

(B et p étant supposés constants)

et :

$$\frac{v_b}{v_{b,P.A.}} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{P.A.}} \frac{\rho_{P.A.}}{\rho} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_{P.A.}} \left[1 - Y_M + Y_M \frac{\rho_{P.A.}}{\rho_M} \right]$$

ρ_M étant la masse volumique du métal.

a) Dans le cas où les particules métalliques ne participent pas à la décomposition du perchlorate et ne modifient pas

$$T_F, \Delta H, \lambda_g, C, T_s \text{ et } T_s'$$

on obtient :

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{P.A.}} = \frac{1}{1 - Y_M}$$

et

$$\frac{v_b}{v_{b,P.A.}} = 1 + \frac{Y_M}{1 - Y_M} \frac{\rho_{P.A.}}{\rho_M}$$

la vitesse de combustion et le débit unitaire augmente avec γ_M ; c'est vraisemblablement le cas lorsqu'on introduit peu d'aluminium dans le mélange P.A./Al sans catalyseur.

b) Dans le cas où les particules métalliques participent à la décomposition du P.A. (réactions dans la zone de décomposition et apport d'énergie)

$$T_F > T_{F(P.A.)} \quad \text{donc} \quad \ell^{-\frac{T_A}{T_F}} > \ell^{-\frac{T_A}{(T_F)_{P.A.}}}$$

$$\Delta H > (\Delta H)_{P.A.}$$

T_S est sensiblement constant,

$$T'_S > (T'_S)_{P.A.} \quad \text{car par définition} \quad T'_S = T_i - \frac{\Delta L}{C}$$

ΔL est endothermique si on apporte de l'énergie; ΔL diminue et peut même changer de signe, c'est le cas de certains mélanges

P.A. / Al par exemple à 10 % d'Al,

P.A. / Al / Cu₂O

et surtout dans le cas de

P.A. / Al / B

c) Dans le cas où les particules métalliques ne participent pas à la réaction mais par suite d'un gros excès de métal une partie de l'énergie est utilisée pour la fusion du métal, la formation des gouttes et le chauffage, il en résulte que

$$T_F < (T_F)_{P.A.}$$

$$T'_S < (T'_S)_{P.A.}$$

l'énergie mise en jeu

$$\Delta H = (1 - \gamma_M) \Delta H_{P.A.} - \gamma_M \Delta H_M$$

où ΔH_M est l'énergie communiquée au métal.

Il ressort que la vitesse de combustion du mélange diminue lorsque γ_M augmente. C'est en particulier le cas du mélange P.A./Al avec un fort pourcentage du métal.

2 - Nous venons d'envisager le cas où la décomposition du P.A. pilote la vitesse de régression du solide, le métal modifiant surtout la zone gazeuse où s'effectue la réaction exothermique. Si la combustion du métal démarre de son apparition à la surface du propergol, c'est le cas par exemple du mélange P.A./Al/B, il faut tenir compte de l'énergie apportée à la surface et dans la zone de décomposition d'une manière plus précise que nous l'avons fait au paragraphe b et écrire les équations de conservation pour le P.A. et le métal constitué comme partie active, l'équation de continuité s'écrit par exemple :

$$\dot{m} = \dot{m}_M \frac{S_M}{S} + \dot{m}_{P.A.} \frac{S_{P.A.}}{S}$$

tenant compte du débit unitaire issu du métal $\dot{m}_M$ et de sa surface d'émission S_M avec les mêmes définitions pour le P.A. Cette théorie complexe sortirait du cadre expérimental que nous nous sommes fixés.

Soulignons toutefois que l'énergie mise en jeu dans le cas du mélange P.A./Al/B est plus importante que celle mise en jeu dans le cas du mélange P.A./Al. Une détermination expérimentale au calorimètre nous a permis de mesurer cette énergie. Les résultats sont portés sur la figure 33 qui donne la variation de l'énergie engendrée par la combustion des mélanges P.A./Al/2 % Cu_2O et P.A./Al/2 % B/2 % Cu_2O en fonction de la fraction massique de l'aluminium. On peut constater qu'à 25 atm, la combustion du perchlorate d'ammonium pur libère une énergie de 1,05 kcal/g tandis qu'avec 20 % d'aluminium l'énergie engendrée est de 1,48 kcal/g. L'incorporation en plus de 2 % de bore l'accroît jusqu'à 2,40 kcal/g. Dans ces conditions on peut s'attendre à ce que la pression limite de combustion autonome des mélanges contenant du bore soit basse. Sur la figure 27 on remarque que P_L ne varie pratiquement pas avec la concentration de l'aluminium. Pour $y_{Al} = 2 \%, 5 \%, 10 \%$ et 20 % la pression limite de combustion est de 2 atm alors que pour $y_{Al} = 30 \%$ elle est de 3 atm. Lorsque la teneur en aluminium est supérieure à 50 % le métal ne s'enflamme pas, dans le domaine de pression compris entre 10 et 30 atm, bien que la déflagration du perchlorate a lieu.

5.2 - Figeage de la combustion de l'aluminium

Les particules recueillies sur des plaquettes de verre froides disposées tout près du point d'allumage offrent un reflet assez fidèle de la combustion de l'aluminium dans la zone de la flamme au dessus de la surface du propergol. Les résidus sont constitués des agglomérats de particules métalliques ainsi que des sphères d'aluminium de diverses dimensions, témoins d'une combustion partielle des gouttes. Ils ont été analysés tout d'abord au microscope optique immédiatement après le tir. Cela nous a permis de mettre en évidence la réaction de produits gazeux de la décomposition du perchlorate, en particulier l'acide chlorhydrique, le chlore et la vapeur d'eau sur les particules métalliques. Cette réaction, telle que nous l'avons observée, est caractérisée par l'apparition de bulles tout au tour de la particule d'aluminium. On distingue parfois, sur la surface de la plaque de verre, des membranes très minces et vitrifiées entourant les gouttes d'aluminium figées. Cela peut correspondre aux flammes sphériques qui enveloppent les gouttes au cours de leur combustion.

La structure de la particule métallique figée peut être mieux décrite si l'on utilise le microscope électronique à balayage, comme en témoignent les microphotographies présentées sur la figure 34. La vue « a » montre un agglomérat constitué de plusieurs particules d'aluminium de dimensions différentes. On note que la surface de ces particules sphériques est partiellement couverte par l'oxyde condensé qui apparaît, comme le montre la microphotographie « b », sous forme de très fines particules dont le diamètre est de l'ordre de $0,1 \mu$.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la définition d'un mécanisme unique de la combustion de l'aluminium est difficile sinon impossible car plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu simultanément. Cependant en examinant les vues « c » et « d » on peut remarquer la présence de deux zones de combustion symétriques qui entourent la particule. La première zone de réaction hétérogène est située sur la surface du métal tandis que la deuxième apparaît à une certaine distance de la particule. Cette zone est constituée d'une phase condensée d'alumine. On peut supposer que les vapeurs d'aluminium ainsi que les vapeurs de l'oxyde venant de la surface de la particule, provoquent la formation de très fines sphères d'alumine dans la deuxième zone de la combustion comme l'indique la microphotographie « d ».

6 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/MAGNESIUM

Le magnésium, contrairement à l'aluminium, est un métal volatil. Rappelons que son point de fusion est de 923°K et celui de vaporisation est de 1 381°K, donc relativement bas. Quant à son oxyde (MgO), sa fusion intervient à 3 075°K et la vaporisation à 3 350°K. Dans ces conditions on peut supposer que l'allumage de magnésium nécessite des températures bien inférieures à celles de l'aluminium. Selon CASSEL et LIEBMAN [13], une particule de magnésium de 50 μ de diamètre s'enflamme dans l'air à une température de 950°K. Dans le cas d'un nuage de particules, la température d'allumage est de l'ordre de 800°K seulement. Il est donc clair qu'une combustion régulière de mélanges P.A./Mg puisse avoir lieu dans des conditions moins limitées que celles que nous avons eu pour les mélanges P.A./Al. En effet, les mélanges P.A./Mg ont une combustion autonome tant en dépression qu'en pression. Cependant il semble que le mécanisme de la combustion ne soit pas le même dans les deux domaines. La figure 35 montre l'aspect de la combustion de ces mélanges à 20, à 1 et à 0,1 atm. Si en pression on observe une combustion très vive des particules de magnésium, provenant de la surface plane de pyrolyse du P.A., il n'en est pas de même en dépression. Dans ce cas la combustion est caractérisée par la fusion de la surface de pyrolyse. On s'aperçoit immédiatement après l'allumage que la phase liquide bouillonne et déborde la surface de combustion; la forme de l'échantillon devient de plus en plus conique. On observe assez fréquemment des gouttes non métalliques éjectées de la surface comme le montre la figure 35 c. Cependant cette fusion n'empêche pas l'inflammation d'un certain nombre de particules de magnésium, comme en témoigne la vue 35 b.

Ce résultat nous paraît important. Depuis deux ans certains expérimentateurs pensaient que la transformation du P.A. de l'état solide à l'état gazeux passait par un état liquide. Cette phase liquide a été mise en évidence « a posteriori » en examinant au microscope la surface de combustion après extinction. L'emploi des mélanges P.A./Mg permet une étude de la décomposition du P.A. à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, ce qui a pour effet d'obtenir une phase liquide d'épaisseur non négligeable. Cette expérience permet donc de filmer pour la première fois cette phase liquide et de montrer la formation de gouttes composées en partie de perchlorate d'ammonium liquide. L'existence de cette phase liquide d'épaisseur de l'ordre de quelques microns lorsque la pression dépasse la pression limite du P.A. (~ 20 atm) complique encore le schéma que l'on peut faire à l'heure actuelle des processus physiques et chimiques qui régissent la vitesse de combustion d'un propergol.

6.1 - Vitesse de combustion des mélanges P.A./Mg

Les mesures de la vitesse linéaire de régression de mélanges P.A./Mg aux hautes pressions sont imprécises et aléatoires car la combustion est très violente par suite de l'allumage très rapide des particules de magnésium. L'introduction dans ces mélanges de 2 % d'oxyde cuivreux conduit à modérer la combustion, ce qui nous a permis d'effectuer des mesures plus précises de v_b jusqu'à 20 atm. Au-delà, la combustion devient de nouveau très violente. La figure 36 présente la variation de la vitesse de combustion de mélanges P.A./Mg/2 % Cu₂O en fonction de la pression. On peut constater que l'exposant n de la pression a deux valeurs différentes selon le mécanisme de la combustion. Avec $\gamma_{Mg} = 10\%$ on obtient en dépression $n \approx 1,3$ et en pression $n \approx 0,4$, tandis qu'avec $\gamma_{Mg} = 20\%$ les valeurs respectives de n sont 0,8 et 0,5. Le fait que l'exposant n a une valeur élevée aux basses pressions indique que dans cette zone les processus chimiques deviennent prédominants par rapport aux processus de diffusion. On peut aussi remarquer que la

vitesse linéaire de régression est d'autant plus importante que la teneur en magnésium est élevée. A 5 atm, par exemple, les vitesses de combustion enregistrées pour les mélanges contenant 5 %, 10 % et 20 % de magnésium étaient respectivement de 0,50 , 0,70 et 1,13 cm/s .

En comparant la figure 36 avec la figure 25, on s'aperçoit que les mélanges P.A./Mg ont une vitesse linéaire de régression plus importante par rapport à celle des mélanges P.A./Al en particulier lorsque la fraction massique du métal est élevée. Ceci est probablement dû à ce que le magnésium s'enflamme dès son apparition à la surface du propergol, de sorte qu'il apporte plus d'énergie à la surface de combustion et dans la zone de décomposition du perchlorate que l'aluminium.

6.2 - Pression limite de combustion des mélanges P.A./Mg

La pression limite de combustion autonome de mélanges P.A./Mg dépend, comme on pouvait s'y attendre, du rapport de mélange comburant-métal ainsi que de la présence d'un catalyseur. Contrairement aux mélanges P.A./Al, ceux de magnésium ont une pression limite de combustion d'autant plus faible que la concentration en magnésium est élevée. On peut voir sur la figure 37 que pour $Y_{Mg} = 5 \%$ P_L est de 0,145 atm alors que pour $Y_{Mg} = 30 \%$ la pression limite est de 0,021 atm.

La présence d'oxyde cuivreux dans les mélanges P.A./Mg conduit, comme on peut le constater sur la même figure, à une pression limite plus faible. Cependant l'abaissement n'est pas aussi significatif qu'avec l'aluminium. Dans le cas de mélanges peu chargés en magnésium ($Y_{Mg} \leq 5 \%$) on remarque que l'oxyde cuivreux provoque sous pression un arrêt rapide de la combustion. Pour bien mettre en évidence l'influence inhibitrice de l'oxyde cuivreux lors de la combustion en pression élevée, des éprouvettes ont été réalisées en deux parties. Le sommet contient du P.A. + Mg et la base du P.A. + Mg + 2 % Cu_2O . Dès que la combustion atteint la zone contenant l'oxyde cuivreux elle s'arrête. C'est ainsi que la combustion de mélanges contenant 5 % de magnésium ne peut pas avoir lieu si la pression ambiante est supérieure à 8 atm. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus avec les mélanges P.A./ Cu_2O peu chargés en oxyde cuivreux où le caractère inhibiteur de l'additif a été mis en évidence.

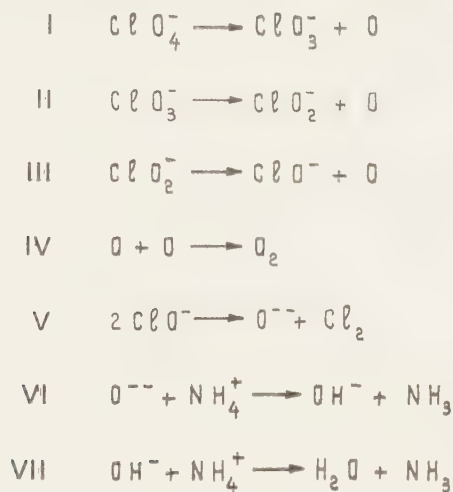
L'existence d'une pression limite inférieure et d'une pression limite supérieure a également été mise en évidence avec d'autres substances comme le perchlorate d'ammonium pur [15]. Cette pression limite supérieure est influencée par la présence de catalyseurs et est en relation avec les pertes par convection qui augmentent avec la pression.

6.3 - Nature de la surface de combustion à basse pression

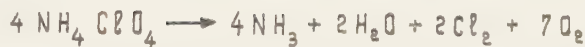
L'étude de la combustion de mélanges P.A./Mg en dépression est utile pour définir les mécanismes relatifs de décomposition de perchlorate d'ammonium. En effet la présence du magnésium, même en très faible concentration permet la déflagration autonome du mélange P.A./Mg sous de très basses pressions (1 à 0,005 atm). La combustion dans ces conditions est caractérisée, comme nous l'avons déjà indiqué, par la fusion bien visible de la surface de pyrolyse.

Nous pensons que les deux mécanismes différents de la combustion de mélanges P.A./Mg sont liés au rôle du métal au cours de la combustion. Si les particules métalliques s'enflamment au dessus d'une

certaine pression, le magnésium sert alors de combustible. Par contre en dépression, la température au voisinage de la surface de combustion est inférieure à la température d'allumage du magnésium ($\sim 950^\circ\text{K}$). Dans ce cas le magnésium ou plutôt son oxyde a le rôle de catalyseur pour la décomposition du perchlorate d'ammonium. Comme il en est pour ZnO et CdO , il se forme un perchlorate métallique au cours de la réaction catalysée. Cette réaction fait apparaître une couche fondue sur la surface de combustion qui d'après ACHESON et JACOBS [35] facilite la décomposition d'ion perchlorate selon le mécanisme suivant :



de sorte qu'au total on obtient :



Différentes techniques ont été employées pour séparer, le plus soigneusement possible, une partie de la couche liquéfiée de la phase inaltérée et l'analyser. Le spectrogramme Debye-Scherrer (rayons X) ainsi que des analyses chimiques qualitatives indiquent que la couche liquéfiée et resolidifiée est composée de perchlorate d'ammonium et de perchlorate de magnésium hydraté $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, comme nous pouvons le constater en comparant chacun des diagrammes, agrandis au microdensitomètre à rayons X, aux deux diagrammes de référence présentés sur la figure 38. On remarque que la phase fondue présente bien les raies de $\text{NH}_4 \text{ClO}_4$ et les raies de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cependant il était difficile d'évaluer quantitativement la fraction massique de chacun de ces deux composants dans cette phase liquide.

A la suite de ce résultat important, il nous a paru intéressant d'étudier la surface de combustion du perchlorate d'ammonium pur au microscope électronique à balayage. Cela nous a permis de conclure une fois de plus que la décomposition du P.A. est précédée par une fusion. Tout récemment HIGHTOWER et PRICE [36] et puis BOGGS [37] l'ont mis en évidence en utilisant cette technique. Leurs microphotographies montrent la présence des bulles liquides sur la surface de combustion du P.A.. GUIRAO et WILLIAMS [17] ont calculé théoriquement l'épaisseur de la couche fondue ainsi que celle de la zone de réaction en phase liquide. D'après leurs calculs, ces épaisseurs sont de l'ordre de 1 micron. La zone de réaction en phase liquide est très mince, en particulier à haute pression.

La microphotographie «a» de la figure 39 montre la structure de la surface de pyrolyse du P.A. pur chauffée par la flamme du gaz de ville. On peut distinguer des trous rectangulaires qui correspondent aux sites de la décomposition. L'apparence glacée de la surface permet de supposer la présence d'un liquide hautement visqueux. Les vues «b» et «c» montrent l'aspect de la surface de combustion du P.A. pur, soumis à des conditions d'autodéflagration. On y trouve une preuve incontestable indiquant la présence d'un mince produit de décomposition par fusion à la surface de cristaux du perchlorate. On observe également des fissures dans la couche liquéfiée et resolidifiée qui se développent en profondeur au cours de la phase d'extinction. Ce phénomène de fissuration est probablement le résultat du changement de volume associé à la transition de la forme cristalline cubique à la forme orthorhombique.

La microphotographie «a» de la figure 40 montre des cratères bien lisses sur la surface de combustion du mélange P.A./2 % C_{10}H_8 , indiquant là aussi l'existence d'un produit liquide qui s'est resolidifié. Dans le cas du mélange P.A./2 % Mg le phénomène de fusion est très net et on peut distinguer clairement des lignes de recristallisation sur la surface comme en témoignent les photographies «b» et «c».

La présence d'une phase liquide au cours de la combustion du P.A. peut s'expliquer si on admet que la décomposition fait apparaître tout d'abord de l'ammoniac et de l'acide perchlorique. D'après PELLETT et COFER [38], ces deux produits primaires apparaissent dans les 5 premières millisecondes de la décomposition du P.A.; ce n'est que 15 millisecondes plus tard que leur dissociation est accélérée pour conduire finalement à la formation de H_2O , O_2 , Cl_2 , HCl , N_2O , NO , N_2 , etc.. On peut donc supposer que l'ammoniac et l'acide perchlorique, absorbés partiellement par le perchlorate solide, peuvent réagir sur ce dernier. Un des résultats de l'étude de MARSHALL et HUNT [39], vérifié par nos expériences, indique que l'ammoniac gazeux est fortement chimisorbé par le perchlorate d'ammonium et forme avec lui un produit intermédiaire liquéfié comme $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$. La solubilité du P.A. dans l'ammoniac gazeux est d'autant plus importante que la température est élevée. Cette constatation conduit à penser que dans les conditions de température qui existent tout près de la surface de pyrolyse, le produit fondu se gazéifie très rapidement, ce qui le rend pratiquement invisible.

7 - COMBUSTION DES MELANGES PERCHLORATE D'AMMONIUM/BORE

La combustion des mélanges à base de perchlorate d'ammonium et de bore est caractérisée par un aspect très particulier de la surface de pyrolyse. Contrairement aux particules de l'aluminium et du magnésium, celles du bore ne sont pas éjectées rapidement de la surface de combustion mais y restent durant une grande partie de leur combustion. De ce fait on obtient une surface qui est entièrement couverte par un agglomérat très important de bore enflammé dont l'épaisseur est de quelques millimètres, comme en témoigne la figure 41. On aperçoit l'existence de deux surfaces de combustion. L'une conique qui correspond à l'agglomérat enflammé du bore, duquel les gouttelettes métalliques sont éjectées; la seconde est celle du perchlorate d'ammonium contenant du bore. Bien que l'agglomérat soit épais, sa structure poreuse permet le passage de gaz, issus de la décomposition du P.A. Ce mode de combustion permet d'admettre que l'énergie apportée à la surface de combustion et dans la zone où s'effectue la réaction exothermique est bien plus importante que celle reçue à la surface au cours de la décomposition du P.A. ou des mélanges P.A./Al et P.A./Mg.

Il en résulte une forte augmentation de la vitesse linéaire de régression comme le montre la figure 42. On constate qu'à 20 atm la vitesse de combustion du mélange contenant 10 % de bore est de 3,7 cm/s, valeur bien supérieure à celles enregistrées dans les mêmes conditions pour les mélanges contenant de l'aluminium ou du magnésium. Aux pressions plus élevées que 20 atm la mesure de la vitesse est difficile et les résultats varient assez largement d'un essai à l'autre. De plus, on remarque que la vitesse de combustion des mélanges P.A./B est d'autant plus importante que la teneur en bore est élevée. C'est ainsi qu'à 10 atm elle est de 1,3 cm/s avec $y_B = 5\%$ de 2,6 cm/s avec $y_B = 10\%$ et de 3,3 cm/s avec $y_B = 20\%$. D'après les résultats expérimentaux, à la limite de combustion le débit unitaire est le même ($\dot{m}_L \approx 0,6 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$) quel que soit le rapport de mélange. Donc, une fois de plus, ce critère de débit unitaire limite traduit bien les résultats fournis par l'expérience.

La figure 43 présente la variation de la pression limite de combustion autonome en fonction de la concentration du bore dans le mélange. Comme on pouvait s'y attendre, P_L décroît avec l'augmentation de la fraction massique du métal. La pression limite est de 6 atm pour $y_B = 2\%$ tandis que pour $y_B = 30\%$ elle est de 0,29 atm. On peut aussi constater qu'une teneur plus importante de bore ne conduit pas à diminuer encore la pression limite. Cela concorde avec le fait que l'énergie engendrée par la combustion croît avec la concentration en bore; mais au-delà de $y_B = 20\%$ cette énergie demeure pratiquement constante comme l'indiquent les résultats de mesure au calorimètre présentés sur la figure 44. Cela s'explique, car dans ce cas la combustion du bore n'est pas complète en raison de la température relativement basse du milieu dans lequel les particules de bore sont placées. De plus, le bore, dont la densité molaire (ρ en g/cm³) est deux fois plus élevée que celle de l'aluminium, consomme un volume d'oxygène double de celui de l'aluminium. Il en résulte que la combustion du bore dans un milieu peu riche en oxygène devient de moins en moins complète au fur et à mesure que la fraction massique du métal augmente.

Il était intéressant d'évaluer la fraction de bore qui brûle à la suite de la combustion des mélanges P.A./B/2 à 54,0 dans divers milieux. Le taux a été déterminé par le dosage de l'oxyde borique transformé en anhydride orthoborique (H_2BO_3). Les résultats présentés sur la figure 45 montrent que la combustion du bore est plus complète dans l'oxygène que dans l'argon ou dans l'azote. A 20 atm, par exemple, on

trouve que 68 % de la masse du bore introduit dans l'éprouvette a brûlé dans l'oxygène, 43 % dans l'argon et 34 % dans l'azote. On peut également remarquer que le rendement de la combustion du bore est d'autant plus faible que la pression ambiante est élevée. Cela pourrait s'expliquer par le temps de séjour de plus en plus court de la particule enflammée dans l'agglomérat métallique situé dans la zone de combustion. Les particules éjectées se refroidissent rapidement, l'oxyde borique se condense, ce qui provoque un arrêt brusque de leur combustion. Il existe aussi une protection de la goutte de bore par l'oxyde (on a pu observer des arrêts de la combustion et des combustions en deux étapes). Si dans l'azote le taux de bore brûlé est plus faible que dans l'argon, cela est probablement dû à une formation plus importante de nitrure de bore (BN), substance réfractaire dont la décomposition ne s'effectue qu'au dessus de 2 700°K .

Le rendement de la combustion de bore dans l'azote est meilleur si on introduit dans le mélange P.A./B de l'aluminium. L'inflammation de ce dernier entraîne la combustion du bore de sorte que le rendement atteint 70 %. Les observations faites au cours de la combustion ont permis de constater que les gouttes de bore, moins éblouissantes que celles de l'aluminium, ont des trajectoires bien plus longues qu'en l'absence de l'aluminium; ce qui indique une durée de combustion plus longue.

Les dépôts du bore, recueillis sur le support, ont été examinés au microscope électronique à balayage. La photographie «a» de la figure 46 montre des cristaux de bore dont les dimensions sont de l'ordre de 3 microns qui n'ont pas brûlé. Les vues «b», «c» et «d» indiquent, conformément au mécanisme de la combustion du bore, qu'au moment de l'extinction l'agglomérat métallique est couvert par une couche glacée d'oxyde dont il est difficile d'estimer l'épaisseur.

8 - COMBUSTION DES MELANGES NITRATE D'AMMONIUM/ALUMINIUM, MAGNESIUM, BORE

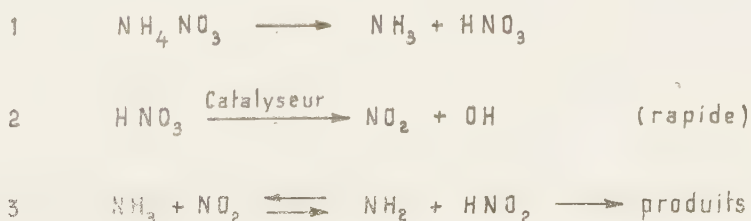
Parmi les comburants solides à base de nitrate, le nitrate d'ammonium (N.A.) est de loin le plus utilisé dans des propergols. Il présente par rapport aux perchlorates l'avantage de donner des produits de combustion qui sont ni toxiques, ni corrosifs et pratiquement exempts de fumées. Bien que sa teneur en oxygène disponible est faible, comme l'indique le tableau II, le N.A. est toutefois employé dans des poudres à faible vitesse de combustion et à performances moyennes.

Il se présente à la température ordinaire sous forme de cristaux rhombiques incolores dont la masse volumique est de $1,72 \text{ g/cm}^3$. Le N.A. est connu sous cinq formes cristallines différentes; les points de transition ayant pour valeur, 18°C , 32°C , 84°C et 125°C . Lors du passage par ces températures le N.A. subit des variations de volume ce qui altère la cohésion des poudres auxquelles il est incorporé.

La combustion du nitrate d'ammonium passe par une fusion à 443°K . Vers 600°K sa décomposition endothermique ($\sim 40 \text{ kcal/mole}$) fait apparaître de l'acide nitrique et de l'ammoniac. Ces deux produits de base se décomposent ensuite exothermiquement en donnant essentiellement des oxydes d'azote et de la vapeur d'eau. Dans son ensemble la décomposition du N.A. est extrêmement complexe. L'analyse des produits portant toujours sur des gaz refroidis illustre seulement le processus global et l'état des produits de réaction après refroidissement du système. Il en résulte que les analyses expérimentales ne concordent pas avec les modes possibles de la décomposition du nitrate d'ammonium présentés sur le tableau III d'après TAYLOR [40].

Le mécanisme de la décomposition du nitrate d'ammonium ne permet pas une combustion autonome aux pressions inférieures à 70 atm à moins d'incorporer certains additifs dans la masse du comburant. Parmi les nombreuses substances accélérant la décomposition thermique du N.A., les composés du chrome et en particulier les chromates et les bichromates de potassium et d'ammonium agissent de façon singulièrement intense. C'est pourquoi les propergols à base de nitrate d'ammonium contiennent toujours un de ces catalyseurs qui assure la déflagration du comburant.

Si la vitesse de pyrolyse forcée de N.A. est peu modifiée par la présence des additifs, comme l'ont montré les résultats obtenus par ANDERSEN [41], il n'en est pas de même pour la vitesse linéaire de régression lorsque la combustion est autonome. Cela permet de supposer que le catalyseur n'a pas un rôle important au cours de la gazéification du N.A. mais plutôt qu'il contribue à l'accélération de la décomposition de produits gazeux de l'oxydant tout près de la surface de combustion. Dans ce cas la décomposition se fait vraisemblablement en suivant le processus;



Un mélange composé de nitrate d'ammonium et d'une faible quantité de chromate de potassium a une combustion qui se propage d'elle-même à la pression atmosphérique. La décomposition commence par la fusion de la surface de combustion. La phase liquide bouillonne, déborde de la surface puis disparaît peu après l'allumage. Contrairement à la combustion du P.A. catalysé, celle du N.A. n'est pas accompagnée par une flamme; les gaz issus de la décomposition ont une teinte brune due à la présence de NO_2 . Quant au catalyseur, on s'aperçoit qu'il s'accumule à l'état liquide sur le support et se transforme partiellement en bichromate de potassium. La figure 47 donne la variation de la vitesse de combustion du mélange $\text{N.A.}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en fonction de la pression. On peut constater que v_b augmente avec la teneur en catalyseur ceci est particulièrement vrai aux pressions basses et modérées. De plus on remarque que l'incorporation de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ au sein du nitrate d'ammonium permet d'augmenter considérablement la vitesse de combustion. D'après SCHULTZ [42], à 68 atm la vitesse de combustion du N.A. pur est de 0,26 cm/s alors que pour le mélange 98 % N.A./2 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nous obtenons $v_b = 0,68 \text{ cm/s}$.

La comparaison de nos résultats avec ceux de WHITTAKER et BARHAM [43] et de SHIDLOVSKII [44], qui ont étudié l'influence d'autres additifs sur la vitesse de combustion du nitrate d'ammonium, permet de constater que parmi tous les catalyseurs agissant sur le N.A., le chromate de potassium est le plus efficace. Son influence se traduit aussi par un délai d'auto-inflammation très court. C'est ainsi que le mélange 98 % N.A./2 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ comprimé, explose à 250°C après un délai de 70 s alors que le nitrate d'ammonium pur ne se décompose qu'à 5 % seulement.

L'aluminium dispersé dans la masse du nitrate d'ammonium, contenant un catalyseur, ne peut pas s'enflammer en raison d'une part de la basse température de fin de combustion de produits du comburant ($T_f \approx 1250^\circ\text{K}$) et d'autre part de l'absence de gaz corrosifs susceptibles d'attaquer la couche protectrice d'alumine, comme c'est le cas avec le perchlorate d'ammonium. Cette difficulté peut être surmontée soit par l'incorporation de bore en très faible concentration, dont l'allumage entraîne l'inflammation des particules de l'aluminium, soit par l'introduction d'un combustible organique. Le bore semble être le plus efficace puisqu'il permet la combustion d'aluminium aux pressions supérieures à 30 atm tandis que l'inflammation du métal dans le mélange 75 % N.A./15 % polystyrène/10 % Al ne peut pas avoir lieu à des pressions inférieures à 50 atm environ.

Bien qu'on puisse supposer que la liquéfaction de la surface de combustion entraîne la formation de très grosses gouttes d'aluminium, on voit sur la photographie «a» de la figure 48 que leurs dimensions varient entre 200 et 500 μ comme pour les mélanges P.A./Al en l'absence du bore. Par contre nous avons constaté que l'utilisation de la poudre d'aluminium très fine (H 5) ne contribue pas à diminuer sensiblement les dimensions des gouttes comme c'est le cas avec le perchlorate d'ammonium.

Les mélanges $(\text{N.A.})_c/\text{B}$ ont une combustion régulière et autonome au dessus de 10 atm. Cependant dans le domaine de pression compris entre 10 et 40 atm, la combustion se manifeste par une propagation d'une zone enflammée du métal d'un bout à l'autre de l'éprouvette comme le montre la photographie «b» de la figure 48. De ce fait on obtient, après combustion, une masse de résidus d'aspect spongieux, composée en majeure partie de bore et d'oxyde borique. La microphotographie «a» présentée sur la figure 50, montre la surface glacée d'une partie de l'agglomérat. Il s'agit probablement de l'oxyde de bore qui se resolidifie sur la surface métallique stoppant ainsi tout échange entre les gaz oxydants et le métal et provoquant l'extinction. Lorsque la pression est plus élevée ($p > 40 \text{ atm}$), le bore enflammé arrive à se détacher de l'agglomérat et apparaît sous forme de gouttes qui ne brûlent que partiellement. La figure 49

présente la variation de la vitesse de combustion des mélanges N.A./B/2 % $K_2C_2O_4$ en fonction de la pression. Les lois obtenues pour la vitesse ont la forme $v_b = a + b p^n$ avec un exposant de la pression de l'ordre de 1.

Pour le mélange 93 % N.A./5 % B/2 % $K_2C_2O_4$; on trouve

$$\underline{v_b = 0,015 + 0,0098 p} \quad (p \geq 10 \text{ atm})$$

tandis que pour le mélange 88 % N.A./10 % B/2 % $K_2C_2O_4$, la variation de la vitesse de régression est donnée par :

$$\underline{v_b = 0,021 + 0,0094 p^{1,1}}$$

On peut remarquer en outre, en comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les mélanges N.A./ $K_2C_2O_4$ (figure 47), que la combustion de bore n'a qu'un faible effet sur la vitesse de régression, ce qui est loin d'être le cas avec le perchlorate d'ammonium. On peut donc supposer que la chaleur libérée par la combustion de bore ne conduit pas à augmenter sensiblement la température de la surface, probablement en raison de la présence d'une phase fondue importante. Il en résulte que la vitesse de combustion est contrôlée par la décomposition du nitrate d'ammonium catalysé. Il en est d'ailleurs de même pour les propergols composites à base de N.A. comme l'ont montré les résultats obtenus par ANDERSEN [41].

L'aspect de la combustion de mélanges (N.A.)_c/Mg est très différent de celui relatif aux mélanges P.A./Mg. Au cours de la combustion on observe que le magnésium s'enflamme dans la zone de la réaction, brûle complètement sans pour autant se détacher de la surface comme le montre la photographie « c » de la figure 48. Les produits de la combustion du métal forment alors un agglomérat poreux (figure 49 b) dont la forme est celle de l'éprouvette originale. L'analyse effectuée après combustion a montré que l'agglomérat est constitué presque entièrement d'oxyde de magnésium. L'explication de ce phénomène est, nous semble-t-il, la suivante : La liquéfaction importante du nitrate d'ammonium et du catalyseur qui intervient probablement avant l'allumage du métal, provoque l'agglomérat d'un très grand nombre de particules de magnésium. Lorsque ces particules se trouvent dans la zone de la réaction exothermique, elles s'enflamment; mais, étant liées à d'autres particules, submergées dans la phase fondue, leur éjection n'est plus possible. C'est ainsi qu'au fur et à mesure que la déflagration du N.A. se propage, la masse de l'agglomérat augmente.

L'incorporation de bore dans les mélanges (N.A.)_c/Mg conduit à diminuer le délai d'allumage du magnésium, ce qui a pour effet de modifier considérablement l'aspect de la combustion. Dans ce cas le magnésium enflammé apparaît sous forme de gouttes comme en témoigne la photographie « d » de la figure 48. Cependant on peut remarquer que leur combustion n'est pas aussi vive que celles obtenues avec le perchlorate d'ammonium. La figure 51 donne la variation de la vitesse de combustion des mélanges N.A./Mg contenant des catalyseurs en fonction de la pression. On note que la combustion du métal ne contribue pas à accroître sensiblement la vitesse de régression du N.A. catalysé et cela même en présence du bore. Ce résultat ne peut que confirmer l'hypothèse que la décomposition du N.A. pilote la vitesse de combustion du propergol. De plus, on peut remarquer sur la figure 51 qu'à la limite de combustion autonome, les vitesses de régression des mélanges (N.A.)_c/Mg sont sensiblement les mêmes ($v_b = 0,28 \text{ cm/s}$) bien que les

rapports de mélange soient différents. Ce résultat nous permet de constater à nouveau que le critère d'un débit unitaire limite $\dot{m}_L$ est valable aussi bien pour les mélanges à base de P.A. que pour ceux à base de N.A.

9 - CONCLUSIONS

La première partie de cette recherche a eu pour objet la détermination de la pression limite de combustion autonome de perchlorate d'ammonium. L'étude de l'influence de certains paramètres physiques de l'échantillon a permis de tirer les conclusions suivantes :

1 - La pression limite de combustion de la poudre comprimée de P.A. diminue au fur et à mesure que la masse volumique de l'éprouvette croît. Pour un monocristal de P.A., cette pression limite est de l'ordre de 20 atm.

2 - La pression limite est d'autant plus basse que l'aire de la surface de combustion est grande. Ceci est dû aux pertes d'énergie relativement plus faibles avec l'atmosphère ambiante.

3 - Le préchauffement de l'éprouvette contribue à diminuer la pression limite d'autant plus que la température ambiante est élevée. Il permet également une reproductibilité meilleure des résultats concernant la vitesse linéaire de régression du P.A.

4 - La structure interne de l'échantillon du P.A. comprimé longtemps est différente de celle d'un échantillon comprimé rapidement. Dans le premier cas elle est plus uniforme et homogène et possède moins d'interstices. De ce fait l'énergie thermique transmise à l'intérieur de la phase condensée et qui peut être considérée en partie comme une perte est moins importante ce qui diminue la pression limite.

5 - La pression limite est d'autant plus élevée que la granulométrie initiale de grains de P.A. est fine. Un échantillon constitué de cristaux dont le diamètre est supérieur à 1 mm, a une pression limite de combustion autonome très proche de celle d'un monocristal.

6 - La déflagration de deux éprouvettes de P.A., posées près l'une de l'autre peut avoir lieu aux pressions inférieures à la pression limite. L'évolution de la combustion dans ce cas ne peut que confirmer l'hypothèse attribuant la pression limite aux pertes thermiques.

7 - Les mélanges P.A./ Cu_2O ont une pression limite de combustion d'autant plus basse que la concentration en oxyde cuivreux est élevée. Cependant les mélanges comprimés contenant moins de 5 % de cet additif ont des pressions limites bien supérieures à celle du P.A. pur. Néanmoins une combustion régulière de ces mélanges est possible au voisinage de la pression atmosphérique.

L'analyse théorique des conditions limites à la déflagration du perchlorate d'ammonium nous a permis de définir un critère d'un débit unitaire limite qui est assez bien vérifié par les résultats expérimentaux.

La deuxième partie de cette recherche porte sur la combustion de mélanges à base de perchlorate d'ammonium et d'un métal pulvérulent, elle nous a conduit aux conclusions suivantes :

8 - L'inflammation de l'aluminium, dispersé dans la masse du comburant, peut avoir lieu à la suite de la réaction énergétique entre la couche protectrice d'alumine et certains produits gazeux corrosifs issus de la décomposition du P.A.

9 - L'introduction de Cu_2O dans les mélanges P.A./Al se montre très efficace puisqu'elle améliore nettement l'allumage et la combustion de l'aluminium. Cet additif permet d'une part d'obtenir une combustion régulière des mélanges riches en aluminium et d'autre part provoque un abaissement important de la pression limite de combustion. Quant à la vitesse linéaire de régression des mélanges P.A./Al /2% Cu_2O , elle est bien plus importante que celle enregistrée en l'absence de l'oxyde cuivreux.

10 - L'utilisation de la poudre d'aluminium très fine permet d'augmenter considérablement le rendement de la combustion du métal. Les gouttelettes d'aluminium ont dans ce cas des dimensions inférieures à 150 microns et par conséquent leur durée de combustion est très courte ($t \sim d^2$).

11 - L'incorporation de bore dans les mélanges P.A./Al accélère l'allumage de l'aluminium et conduit à une combustion très vive du métal comme il en est pour les propergols composites. La vitesse de combustion de ces mélanges est très élevée par rapport à celle obtenue en l'absence de bore. On peut supposer dans ce cas que la combustion du métal dès son apparition à la surface modifie largement le transfert de chaleur à la surface de combustion. La présence de bore diminue également la pression limite.

12 - La combustion des mélanges P.A./Mg est régulière tant en dépression qu'en pression. Cependant le mécanisme de la combustion n'est pas le même dans les deux domaines. En pression le magnésium sert de combustible alors qu'en dépression il joue le rôle d'un catalyseur pour la décomposition du perchlorate. La combustion dans ce cas est caractérisée par la fusion de la surface de pyrolyse qui d'ailleurs ne reste pas plane.

La vitesse de combustion des mélanges concrets P.A./Mg est d'autant plus importante que la concentration de magnésium est élevée. Il n'en est pas de même pour les mélanges contenant de l'aluminium. L'exposant n de la pression a deux valeurs différentes selon le mécanisme de la combustion. En dépression les processus chimiques deviennent prépondérants par rapport aux processus de diffusion. Quant à la pression limite de combustion, elle décroît en augmentant la fraction massique du magnésium. Dans le cas des mélanges P.A./Mg/2 % Cu_2O , peu chargés en métal, l'oxyde cuivreux provoque l'extinction de la combustion aux pressions supérieures à 8 atm environ.

13 - La phase liquide observée au cours de la combustion en dépression des mélanges P.A./Mg est composée, d'après les différentes analyses, de NH_4ClO_4 et de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des images de la surface de combustion de P.A. pur, prises au microscope électronique à balayage, permettent de confirmer que la décomposition du perchlorate d'ammonium est précédée d'une fusion.

14 - Les mélanges P.A./B ont une vitesse linéaire de régression très élevée par rapport aux autres mélanges étudiés. Ceci est dû à la présence d'un agglomérat très important de bore enflammé sur la surface pendant toute la durée de la déflagration du comburant. Le rendement de la combustion du bore est assez faible dans l'azote mais il est meilleur dans l'oxygène. L'introduction d'une faible quantité d'aluminium dans les mélanges P.A./B contribue à augmenter la température dans la zone de combustion et par conséquent réduit la masse imbrûlée du bore.

Les recherches sur la combustion du nitrate d'ammonium ont conduit à la conclusion que la décomposition de ce comburant pilote la vitesse de combustion des propergols. Parmi tous les additifs susceptibles d'accélérer la combustion du N.A., le chromate de potassium est de loin le plus efficace.

La basse température de fin de combustion des produits gazeux du N.A. ainsi que l'absence de gaz corrosifs rendent impossible l'inflammation des particules d'aluminium dispersées dans la masse de ce comburant. L'inflammation devient possible lorsqu'on introduit une faible quantité de bore dans les mélanges $(\text{N.A.})_c / \text{Al}$ dont l'allumage entraîne rapidement l'inflammation des particules d'aluminium. Les mélanges $(\text{N.A.})_c / \text{Mg}$ et $(\text{N.A.})_c / \text{B}$ brûlent en laissant une masse importante de résidus métalliques sous forme d'agglomérats.

Nous avons tenté dans ce travail d'étudier la combustion de certains systèmes propergoliques ainsi que les conditions limites à la déflagration du P.A. Cependant il reste encore de nombreux points pour lesquels les données et les théories semblent insuffisantes, telles l'existence d'une pression limite supérieure de combustion autonome due à la présence de catalyseurs, l'étude du transfert de chaleur à la surface du solide dans le cas où la combustion du métal démarre dès son apparition à la surface du propergol. Il faut tenir compte de l'énergie apportée à la surface et dans la zone de décomposition d'une manière plus précise que nous l'avons fait. Il serait également souhaitable d'étendre la validité du critère d'un débit unitaire limite à d'autres systèmes propergoliques.

REFERENCES

- [1]- BARTLETTE, R.W., ONG, J.W., FASSELL, W.M., PAPP, C.A. -
«Estimating aluminum particles combustion kinetics» - Combustion and Flame, Vol. 7, n° 3, pp. 227-234, 1963.
- [2]- BRZUSTOWSKI, T.A., GLASSMAN, I.
«Vapor phase diffusion flames in the combustion of magnesium and aluminum» - Heterogeneous Combustion, Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 15, pp. 75-158, 1964.
- [3]- DREW, C.A., GORDON, A.S., KNIPE, R.H. -
«Study of quenched aluminum particles combustion» - Heterogeneous Combustion, Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 15, pp. 13-39, 1964.
- [4]- GORDON, A.S., DREW, C.M., PRENTICE, J.L., KNIPE, R.H. -
«Techniques for the study of combustion of metals» - A.I.A.A. Journal, Vol. 6, n° 4, pp. 577-583, 1968.
- [5]- FRIEDMAN, R., MAČEK, A. -
«Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases» - Combustion and Flame, Vol. 6, n° 1, pp. 9-19, 1962.
- [6]- MAČEK, A. -
«Fundamentals of combustion of single aluminum and beryllium particles» - 11 th Symposium (int) on Combustion, the combustion Institute, Pittsburg, Pan., pp. 203-217, 1967.
- [7]- WOOD, W.A. -
«Metal combustion in deflagrating propellant» - Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, pp. 287-291, 1960.
- [8]- WATERMEIER, L.A., AUNGEST, W.P., PFAFF, S.P. -
«An experimental study of aluminum additive role in unstable combustion of solid rocket propellants» - 9 th Symposium (Int.) on Combustion, Academic Press N.Y., pp. 316-327, 1963.
- [9]- BRULARD, J. -
«Contribution à l'étude de la combustion des particules d'aluminum» - La Recherche Aérospatiale, n° 118, pp. 25-49, 1967.
- [10]- POVINELLI, L.A. -
«Effect of oxidizer particle size on additives agglomeration» - N.A.S.A. T.N. D-1438, 1962.
- [11]- POVINELLI, L.A., ROSENSTEIN, R.A. -
«Alumina size distribution from high pressure composite solid propellant combustion» - A.I.A.A. preprint n° 64-115, 1964.

- [12] - CRUMP, J.E. -
«aluminum combustion in composite propellants» - Proceeding of the 2 nd ICRPG Combustion Conference, C.P.I.A. Publication n° 105, pp. 321-329, 1966.
- [13] - CASSEL, H.M., LIEBMAN, I. -
«Combustion of magnesium particles» - Combustion and Flame, Vol. 7, n° 1, pp. 79-81, 1963.
- [14] - MAČEK, A., SEMPLE, J.M. -
«Combustion of boron particles at atmospheric pressure» - Combustion Science and Technology, Vol. 1, n° 3, pp. 181-191, 1969.
- [15] - JOHNSON, W.E., NACHBAR, W. -
«Deflagration limits in the steady linear burning of a monopropellant with application to ammonium perchlorate» - 8 th Symposium (Int.) on Combustion, The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Md., pp. 678-689, 1962.
- [16] - FRIEDMAN, R., LEVY, J.B., RUMBLE, K.E. -
«The mechanism of decomposition of pure ammonium perchlorate» - AFOSR T.N. 59-173, 1959.
- [17] - GUIRAO, C., WILLIAMS, F.A. -
«A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atmospheres» - A.I.A.A. paper n° 71-171, 1971.
- [18] - HALL, A.R., PEARSON, G.S. -
«Ammonium perchlorate : A review of its role in composite propellant combustion» - R.P.E. Technical Report n° 67/1, 1967.
- [19] - HIGHTOWER, J.D., PRICE, E.W. -
«Combustion of ammonium perchlorate» - 11 th Symposium (Int.) on Combustion, Pittsburg, Pan. Combustion Institute, pp. 463-472, 1967.
- [20] - LIEBERHERR, J.F. -
«High temperature pyrolysis of ammonium perchlorate» - 12 th Symposium (Int.) on Combustion, pp. 533-539, 1969.
- [21] - LEVY, J.B., FRIEDMAN, R. -
«Further studies of pur ammonium perchlorate deflagration» 8 th Symposium (Int.) on Combustion, The Williams and Wilkins Co. Baltimore, Md., pp. 663-672, 1962.
- [22] - ROMODANOVA, L.D., ROSCHUPKIN, V.I. -
«Combustion of ammonium perchlorate» - Russ. J. Phys. Chem. 36, pp. 834-835, 1962.
- [23] - COOKSON, R.E., FENN, J.B. -
«Strand size and low pressure deflagration limit in a composite propellant» - A.I.A.A. paper 69-144, 1969.

- [24] - MAKSIMOV, É.I., GRIGOREV, Yu. M., MERZHANOV, A.G. -
«Concerning the laws and mechanism of burning of ammonium perchlorate» - Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim, n° 3, pp. 422-429, 1966.
- [25] - FRIEDMAN, R., NUGENT, R.G., BUMBLE, K.E., SCURLOCK, A.C. -
«Deflagration of ammonium perchlorate» - 6 th Symposium (Int.) on Combustion, Reinhold, New-York, pp. 612-618, 1957.
- [26] - NADAUD, L. -
«Etude expérimentale de la combustion de sphères de perchlorate d'ammonium dans un écoulement gazeux combustible» - La Recherche Aéronautique (O.N.E.R.A.), n° 108, pp. 39-51, 1965.
- [27] - BAKHMAN, N.N., BELYAEV, A.F., LUKASHENYA, G.B., POLIKARNO, D.P. -
«The dependency of the burning rate of ammonium perchlorate on density» - Zh. Prikl. Mekh. i. Tekh. Fiz. n° 1, pp. 131-134. Eng. Trans. Astia AD 615211, pp. 217-223, 1964.
- [28] - SHIDLOVSKII, A.A., SHMAGIN, L.F., BULANOVA, V.V. -
«The effect of some additives on the thermal decomposition of ammonium perchlorate» - Izv. V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R. Khim. i. khim. Tekhnol. 8, pp. 533-538, 1965.
- [29] - GORDON, D.A. -
«Combustion Characteristics of metal particles» - Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, pp. 271-278, 1960.
- [30] - GUREVIC, M.A., LAPKINA, K.I., OZEROV, E.S. -
«Limiting conditions for ignition of an aluminum particle» - Fizika Goreniya i. Vzryva, Vol. 6, n° 2, pp. 172-176, 1970.
- [31] - BARRERE, M. -
«Résultats expérimentaux récents sur la combustion de l'aluminium et d'autres métaux» - Communication présentée à la réunion AGARD sur les réactions entre gaz et solides, Ohio 13-17 octobre 1969. O.N.E.R.A. T.P. n° 735.
- [32] - WILLIAMS, F.A. -
«Combustion Theory» - Addison-Wesley Publishing Comp., pp. 47-57, 1965.
- [33] - DAVIS, A. -
«Solid propellants. The combustion of particles of metal ingredients» - Combustion and Flame, Vol. 7, n° 4, pp. 359-365, 1963.
- [34] - FASSELL, W.M., PAPP, C.A., HILDENBRAND, D.L., SERKNA, R.P. -
«The experimental nature of the combustion of metallic powder» - Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, pp. 259-269, 1960.

- [35] - ACHESON, R.J., JACOBS, P.W.M. -
«Thermal decomposition of ammonium perchlorate + magnesium perchlorate mixtures» -
A.I.A.A. paper n° 69-500, 1969.
- [36] - HIGHTOWER, J.D., PRICE, E.W. -
«Experimental studies relating to the combustion mechanism of composite propellants» - *Astronautica Acta*, Vol. 14, n° 1, pp. 11-21, 1968.
- [37] - BOGGS, T.L. -
«The deflagration of pure single crystals of ammonium perchlorate» - A.I.A.A. paper n° 69-142, 1969.
- [38] - PELLETT, G.L., COFER, W.R. -
«High temperature decomposition of ammonium perchlorate using CO₂ laser-mass spectrometry» -
A.I.A.A. paper n° 69-143, 1969.
- [39] - MARSHALL, P.R., HUNT, H. -
«Solubility measurements on the systems ammonium, sodium and potassium perchlorate and ammonium, sodium and potassium chloride» - *J. Chem. and Eng. Data*, Vol. n° 3, pp. 217-221, 1959.
- [40] - TAYLOR, J. -
«Solid propellant and Exothermic Compositions» - George Newnes Limited, 1959.
- [41] - ANDERSEN, W.H., BILLS, K.W., MISHUCK, E., MOE, G., SCHULTZ, R.D. -
«A model describing combustion of solid composite propellants containing ammonium nitrate» -
Combustion and Flame, Vol. 3, n° 3, pp. 301-317, 1959.
- [42] - SCHULTZ, R.D., GREEN, L., PANNER, S.S. -
«Studies of decomposition mechanism : erosive burning sonance and resonance for solid composite propellants» - *Combustion and Propulsion*, Third AGARD Colloquium, Pergamon N-Y, pp. 372-378, 1958.
- [43] - WITTAKER, A.G., BARHAM, D.C. -
«Surface temperature measurements on burning solids» - *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, n° 1, pp. 196-199, 1964.
- [44] - SHIDLOVSKII, A.A. -
«Thermal decomposition and burning at atmospheric pressure of ammonium nitrate with various additives» *Izv. vyssh. ucheb. Zaved. Khimiya i khim. Tekh.* n° 3, 105, 1958.
- [45] - BARRERE, M., WILLIAMS, F.A. -
«Analytical and experimental studies of the steady state combustion mechanism of solid propellants» -
Advances in Tactical Rocket Propulsion, AGARD Conference Proceedings n° 1, pp. 50-137, 1968.

- [46] - HACKMAN, E.E., BEACHELL, H.C. -
«Combustion characteristics of crystalline oxidizer» - ICRPG/A.I.A.A. 2 nd Solid Propulsion Conference, Anaheim, Calif. June 1967, pp. 148-159.
- [47] - BELYAEV, A.F., FROLOV, Yu. V., KOROTKOV, A.I. -
«Combustion and ignition of particles of finely dispersed aluminum» - Fiz. Goreniya i Vzryva, Vol. 4, n° 3, pp. 323-329, 1968.

LISTE DES FIGURES

Figure

- 1 - Vue du montage
- 2 - Schéma de combustion du P.A.
- 3 - Pression limite de combustion du P.A. en fonction de la densité de l'échantillon
- 4 - Variation de la période des pulsations avec la pression
- 5 - Aspect de la combustion du P.A. dans l'azote
- 6 a - Pression limite de combustion du P.A. en fonction de l'aire de la surface de pyrolyse
- 6 b - Pression limite de combustion du P.A. en fonction du diamètre hydraulique de l'éprouvette
- 7 - Microphotographie de l'intérieur de l'échantillon avant combustion
- 8 - Effet de la température initiale sur la pression limite de combustion
- 9 - Combustion simultanée de deux blocs de P.A. rapprochés
- 10 - Evolution du profil de deux blocs de P.A. brûlés ensemble à 18 atm
- 11 - Vitesse de régression en fonction de l'écartement des échantillons de P.A.
- 12 - Variation qualitative du débit unitaire en fonction de la pression
- 13 - Délai d'auto-inflammation des mélanges P.A.- Cu_2O dans l'air
- 14 - Energie d'activation des mélanges P.A.- Cu_2O
- 15 - Pression limite de combustion des mélanges P.A.- Cu_2O
- 16 - Température limite d'allumage de particules d'aluminium en fonction de la concentration en oxygène
- 17 - Température limite d'allumage de particules d'aluminium en fonction du diamètre
- 18 - Combustion d'une goutte d'Al
- 19 - Aspect de la calotte d'alumine resolidifiée
- 20 - Structure de la surface des particules d'aluminium après figeage de la combustion
- 21 - Formation de la goutte d'Al à partir de l'agglomérat
- 22 - $V_b = f(p)$, mélanges P.A.-Al dans l'azote
- 23 - Influence de la granulométrie du P.A. sur la vitesse de combustion
- 24 - Aspect de la combustion des mélanges P.A.-Al
- 25 - $V_b = f(p)$, mélanges P.A.-Al- Cu_2O dans l'azote

Figure

- 26 - Aspect de la combustion des mélanges riches en aluminium
- 27 - Pression limite de combustion des mélanges P.A.-Al
- 28 - Délai d'explosion des mélanges P.A.-Al-2 % Cu_2O
- 29 - Influence de la granulométrie d'Al sur la combustion
- 30 - $V_b = f(p)$, influence de la granulométrie d'Al
- 31 - Combustion du mélange 86 % P.A. - 10 % Al - 2 % B - 2 % Cu_2O
- 32 - $V_b = f(p)$, P.A. + additifs
- 33 - Energie engendrée par la combustion
- 34 - Résidus de combustion de l'aluminium
- 35 - Combustion du mélange 90 % P.A. - 10 % Mg
- 36 - $V_b = f(p)$, mélanges P.A.-Mg- Cu_2O dans l'azote
- 37 - Pression limite de combustion des mélanges P.A.-Mg
- 38 - Comparaison d'une partie des diagrammes au microdensitomètre
- 39 - Aspect de la surface du P.A. après combustion
- 40 - Micrographies de la surface de combustion des mélanges P.A.-2 % Cu_2O et P.A.-2 % Mg
- 41 - Aspect de la combustion du mélange 88 % P.A. - 10 % B - 2 % Cu_2O
- 42 - $V_b = f(p)$, mélanges P.A.-B-2 % Cu_2O
- 43 - Pression limite de combustion des mélanges P.A.-B-2 % Cu_2O
- 44 - Energie engendrée par la combustion et délai d'explosion des mélanges P.A.-B-2 % Cu_2O
- 45 - Pourcentage de bore brûlé en fonction de la pression
- 46 - Résidus de combustion de bore
- 47 - $V_b = f(p)$, mélanges N.A - $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 48 - Aspect de la combustion des mélanges N.A.-Al, N.A.-B et N.A.-Mg
- 49 - $V_b = f(p)$, mélanges N.A.-B-2 % $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 50 - Résidus de B et de Mg après combustion
- 51 - $V_b = f(p)$, mélange N.A.-Mg

Tableau I - Propriétés physiques et chimiques des métaux et des oxydes

Tableau II - Propriétés physiques et chimiques des comburants solides utilisés

Tableau III - Modes de décomposition possibles du nitrate d'ammonium



Fig 1
Vue du montage

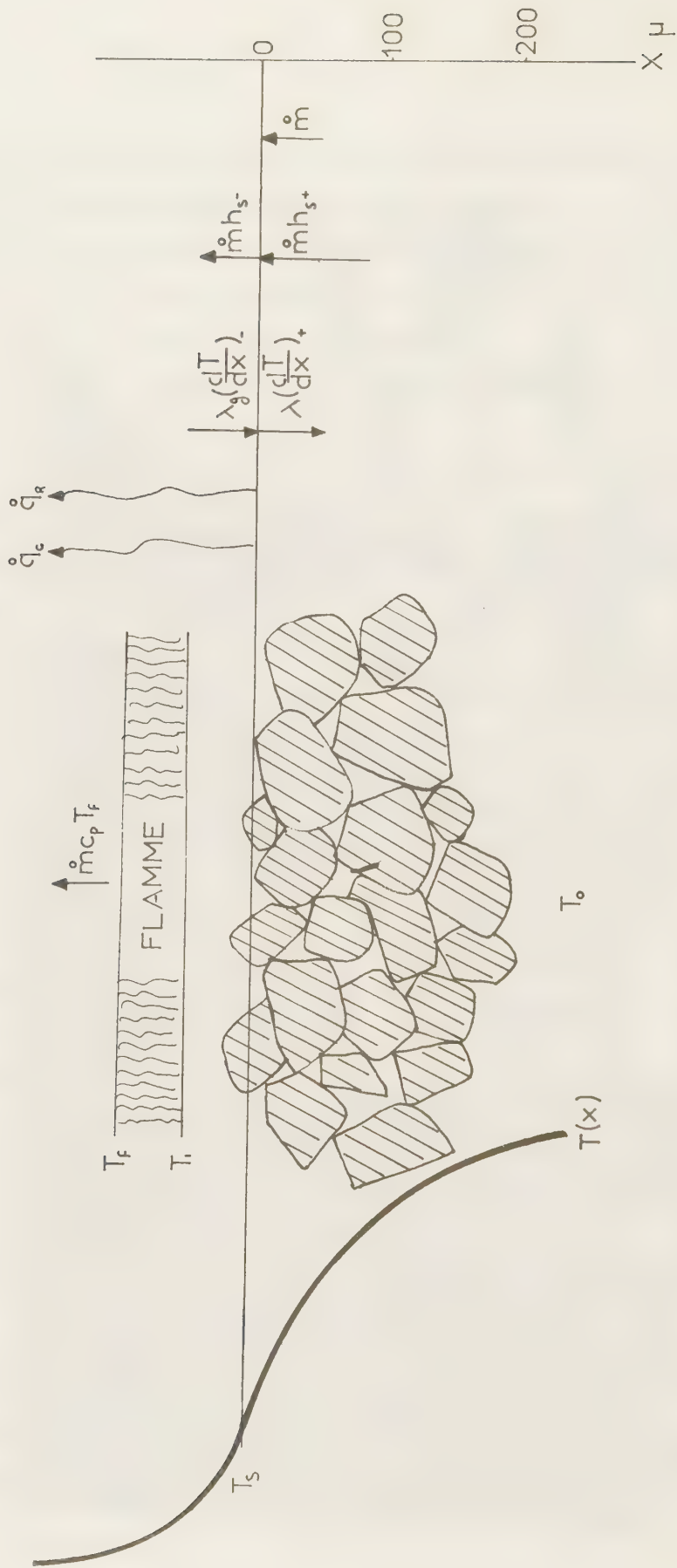


Fig. 2 - Schéma de combustion de P.A

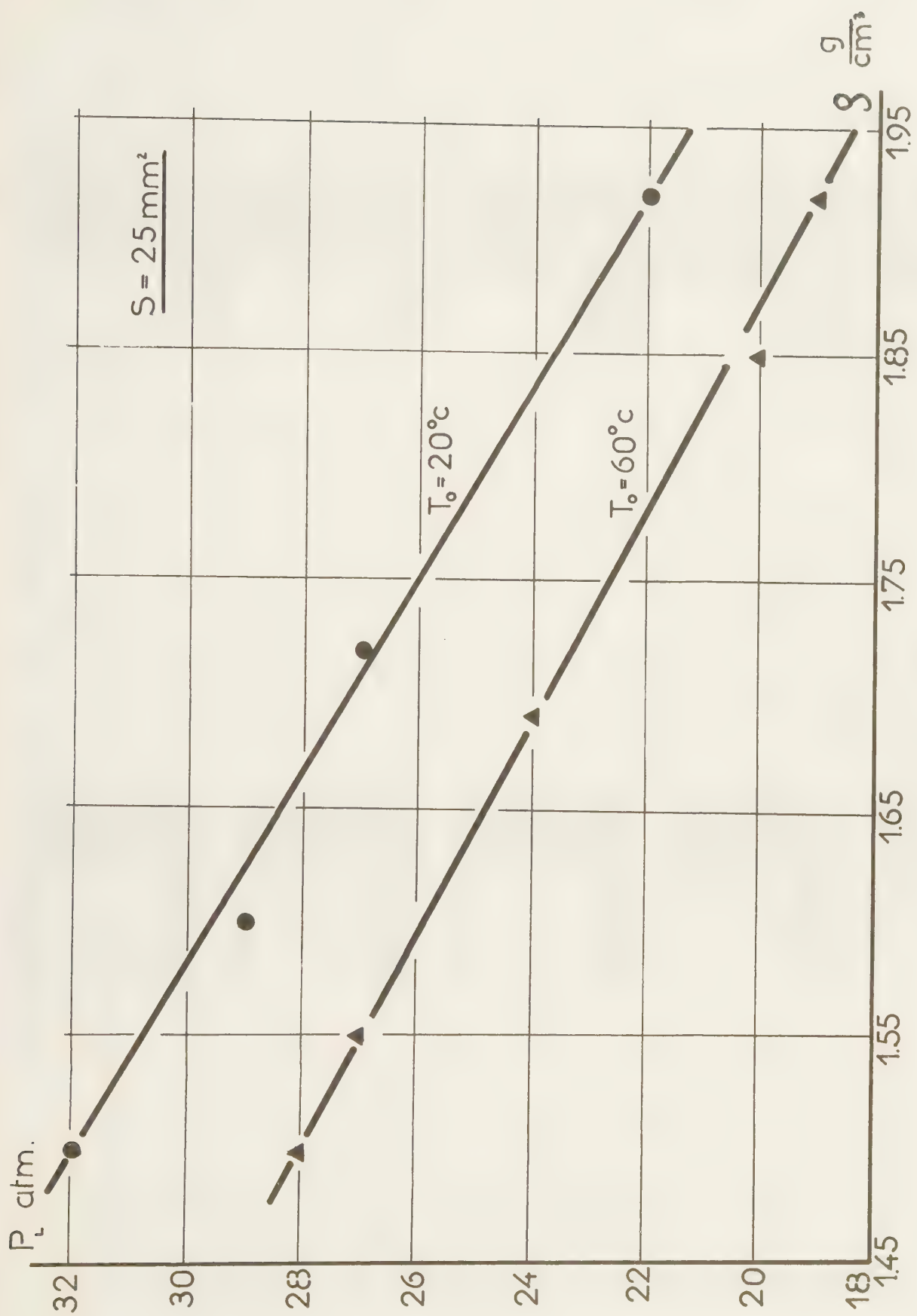


Fig. 3

Pressian limite de combustion du P.A en fonction de la densité de l'échantillon

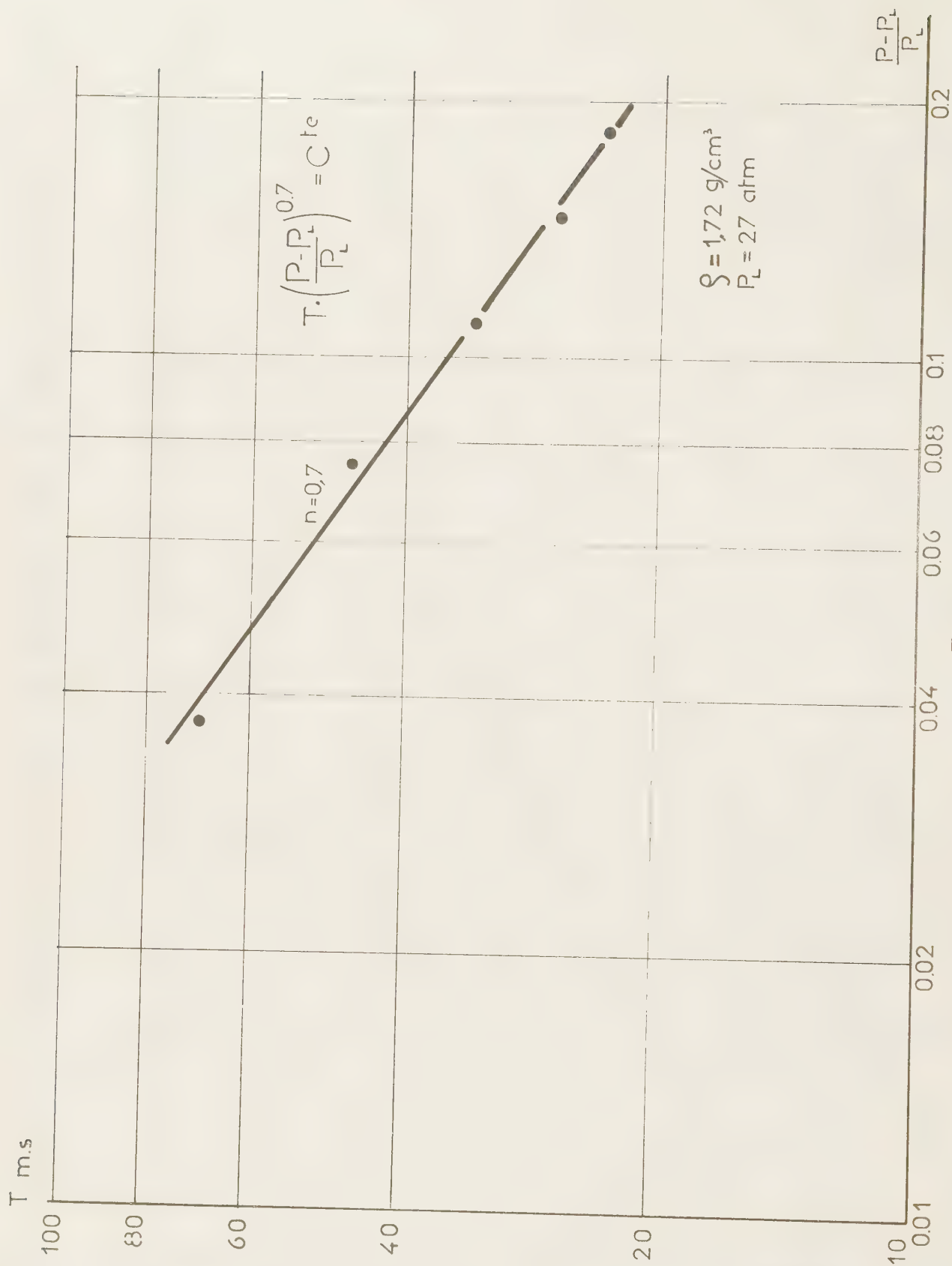


FIG 4

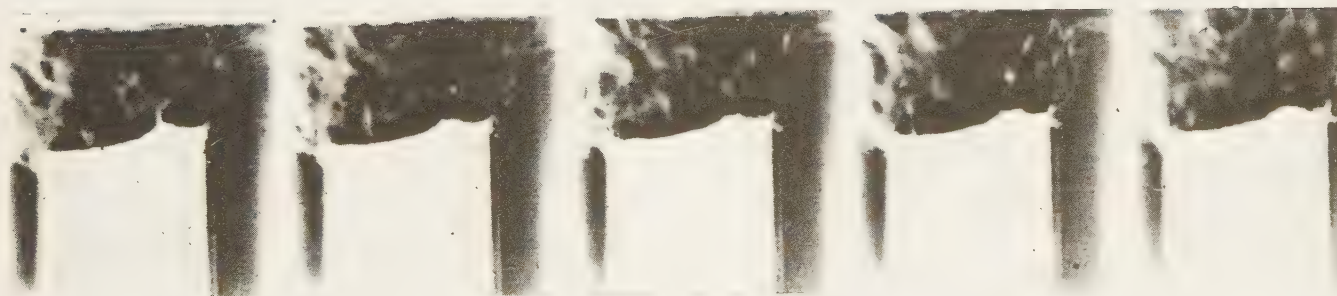
Variation de la période des pulsations en fonction de la pression

a



$p=22 \text{ atm.}$

b



$p=50 \text{ atm.}$

Fig- 5
Aspect de la combustion du P.A. dans l'azote

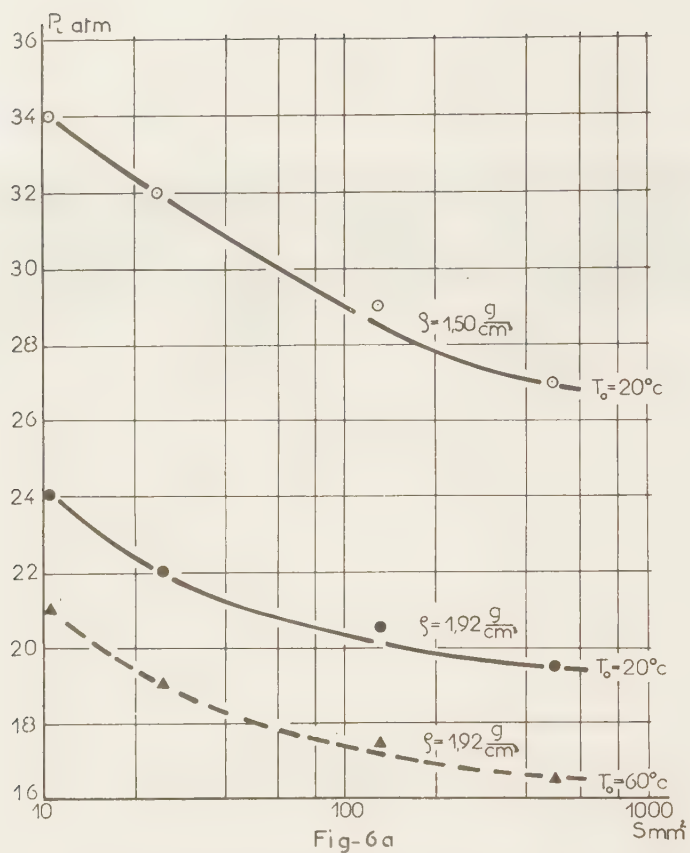


Fig-6a
Pression limite de combustion du P.A en fonction de l'aire de la surface de pyrolyse

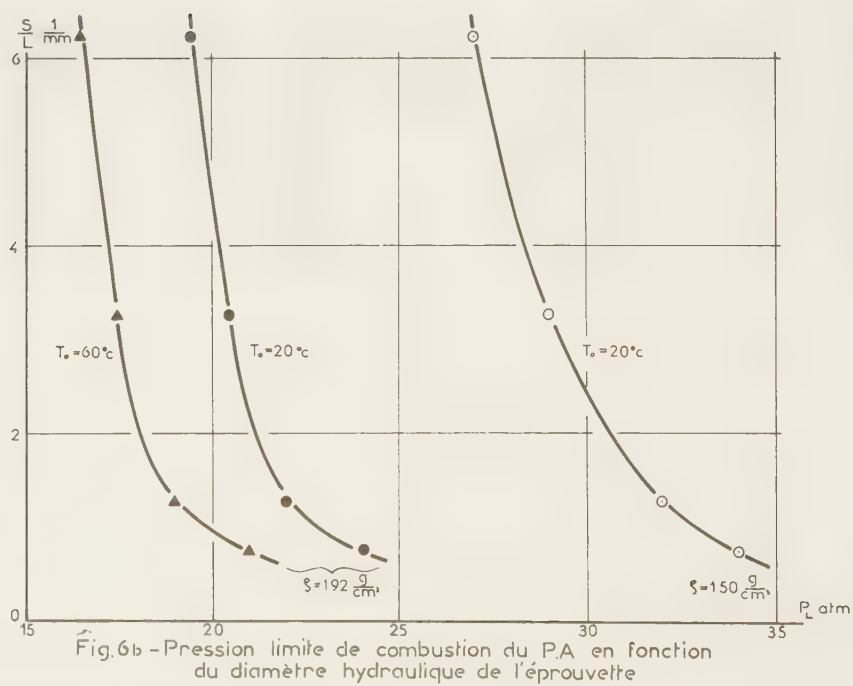
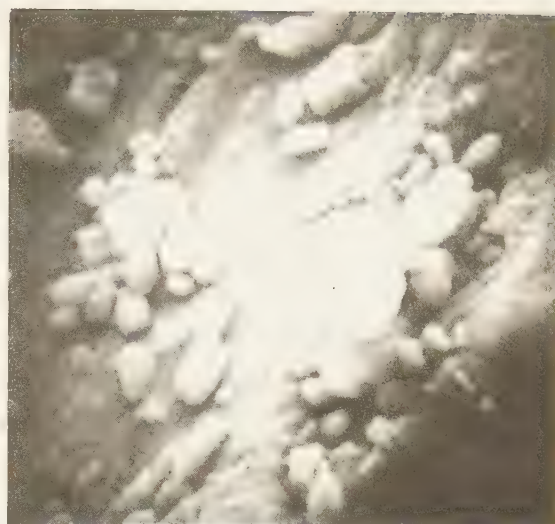


Fig.6b - Pression limite de combustion du P.A en fonction du diamètre hydraulique de l'éprouvette

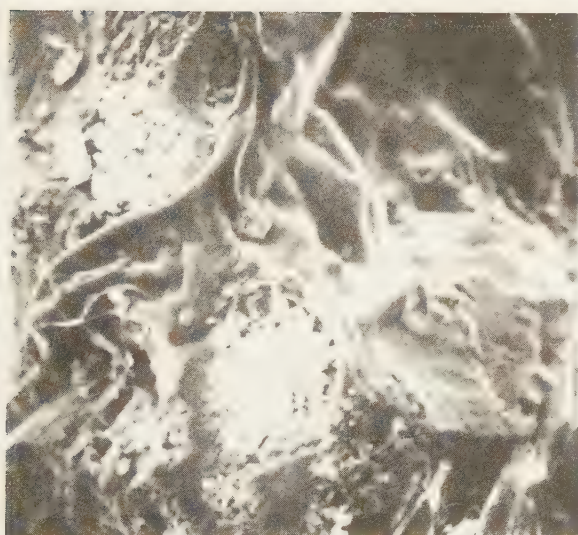


100 μm



10 μm

P.A. concrète rapidement



100 μm



10 μm

P.A. concrète longtemps

Fig. 7

Microphotographie de l'intérieur de l'échantillon
avant combustion

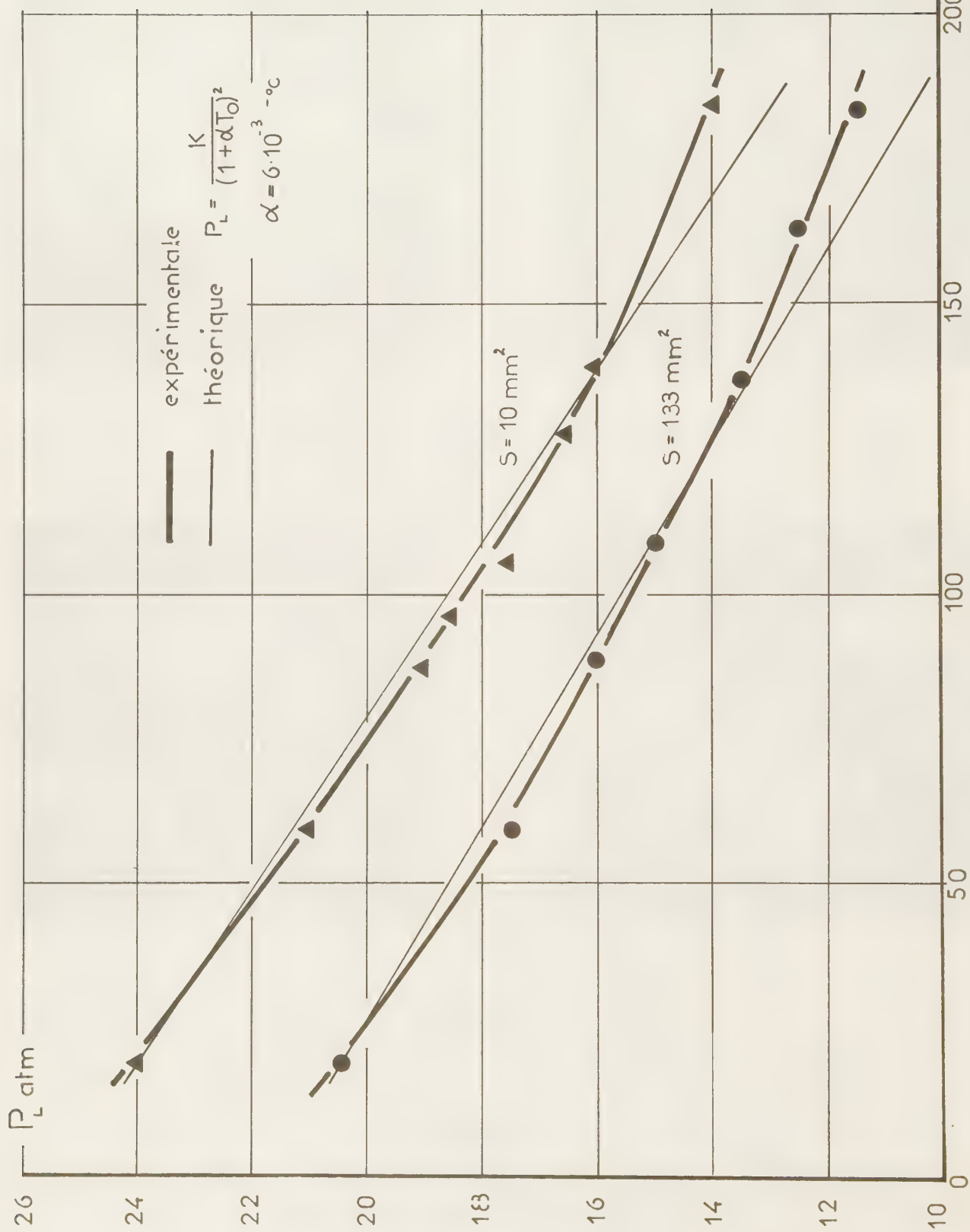


FIG. 8 - Effet de la température initiale sur la pression limite de combustion ($S = 192 \text{ g/cm}^2$)



Fig. 9

Combustion simultanée de deux blocs de P.A rapprochés

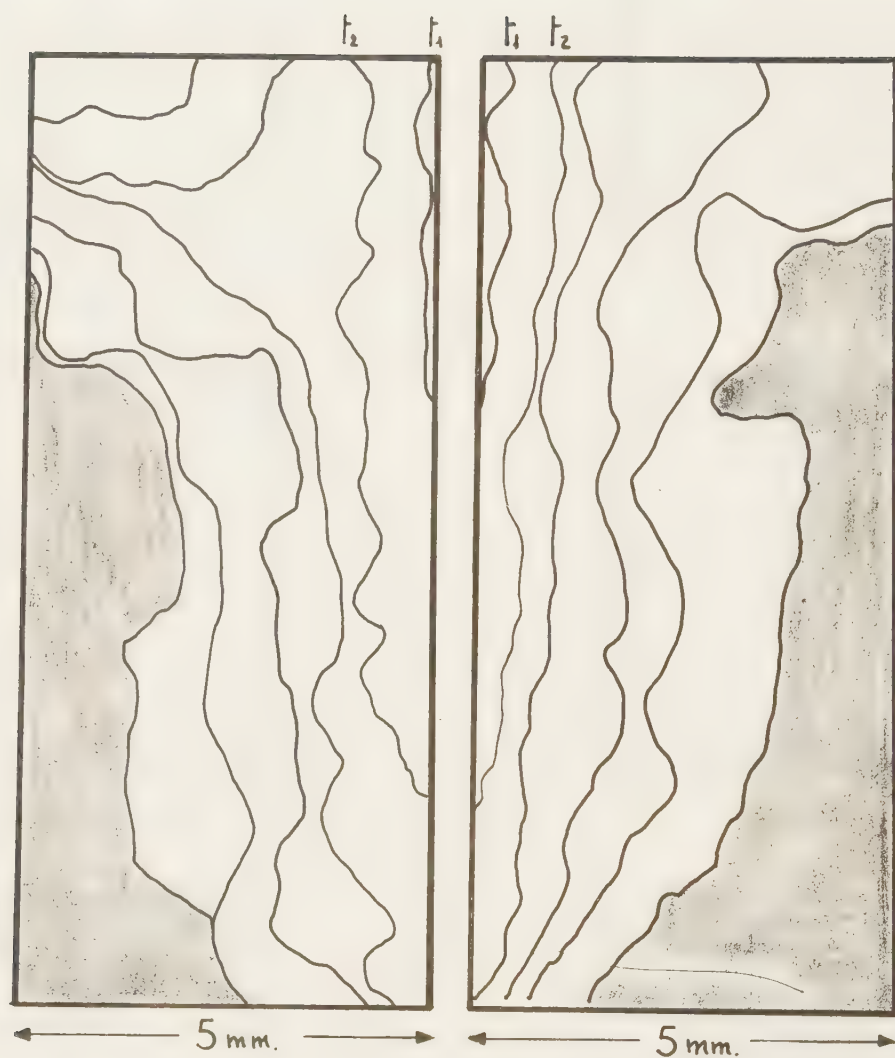


Fig. 10
 Evolution du profil de deux blocs de P.A.
 brûlés ensemble à 18 atm.

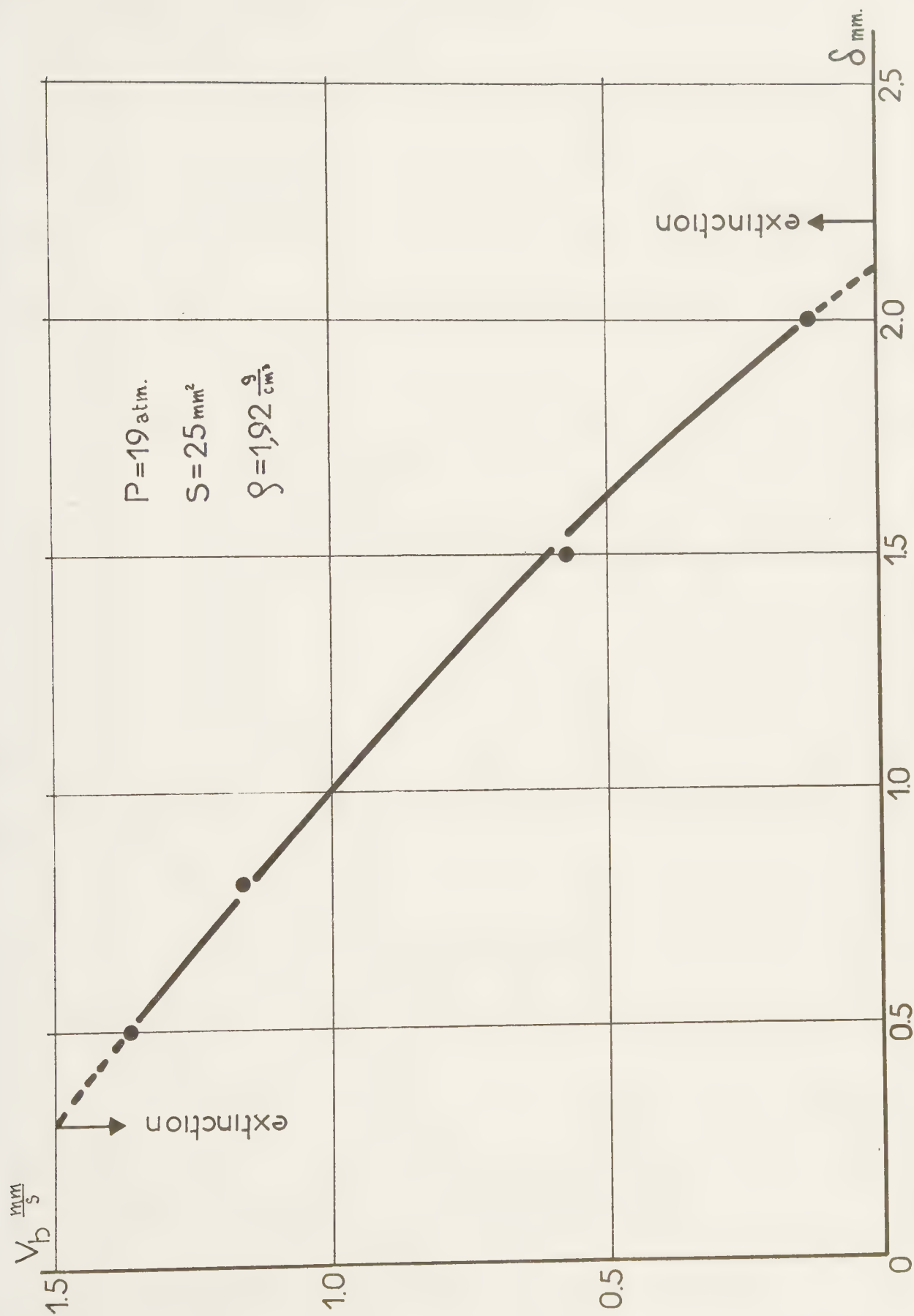


Fig. 11 - Vitesse de regression en fonction de l'écartement des échantillons de P.A

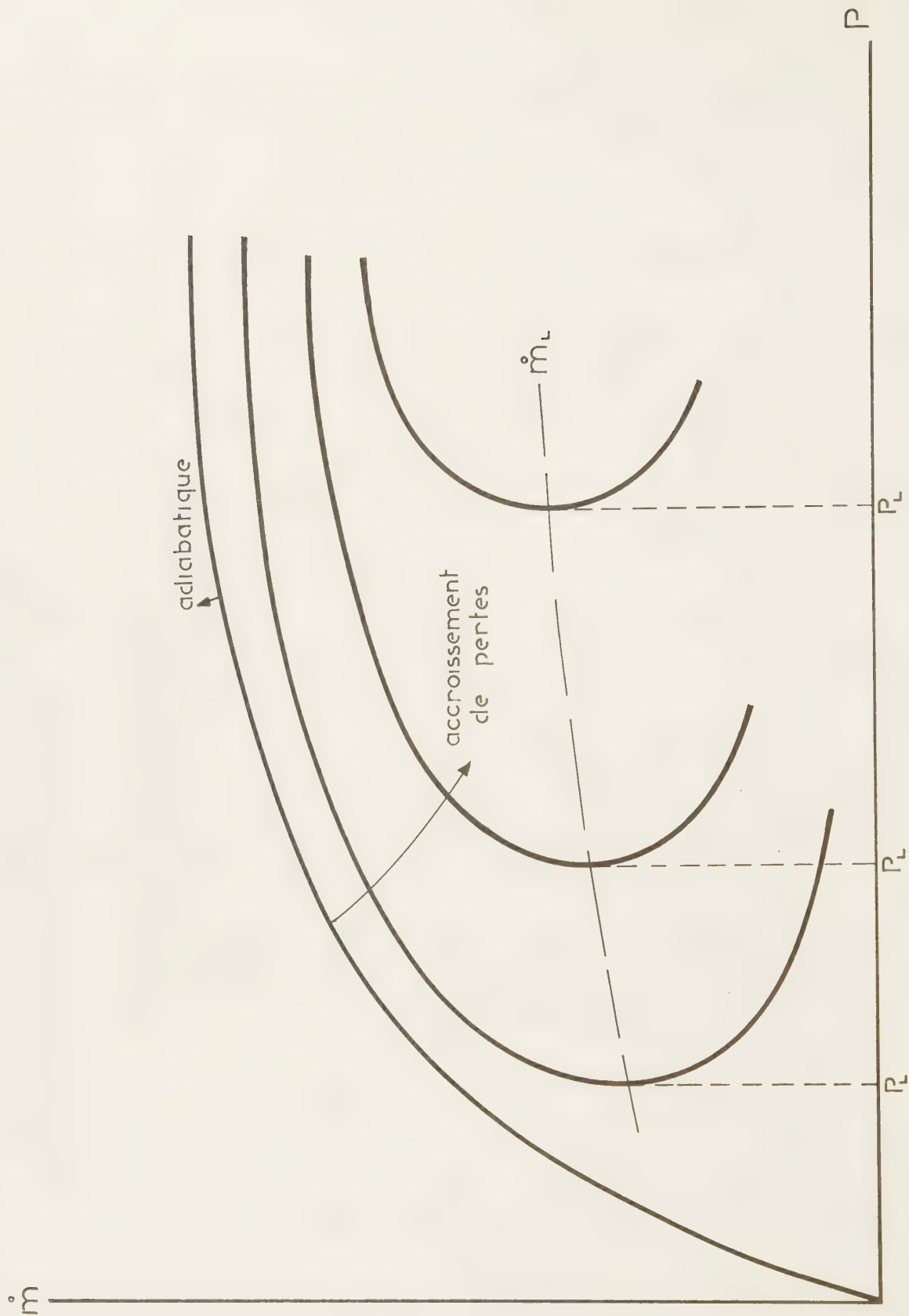


FIG.12

Variation qualitative du débit unitaire en fonction de la pression d'après [45]

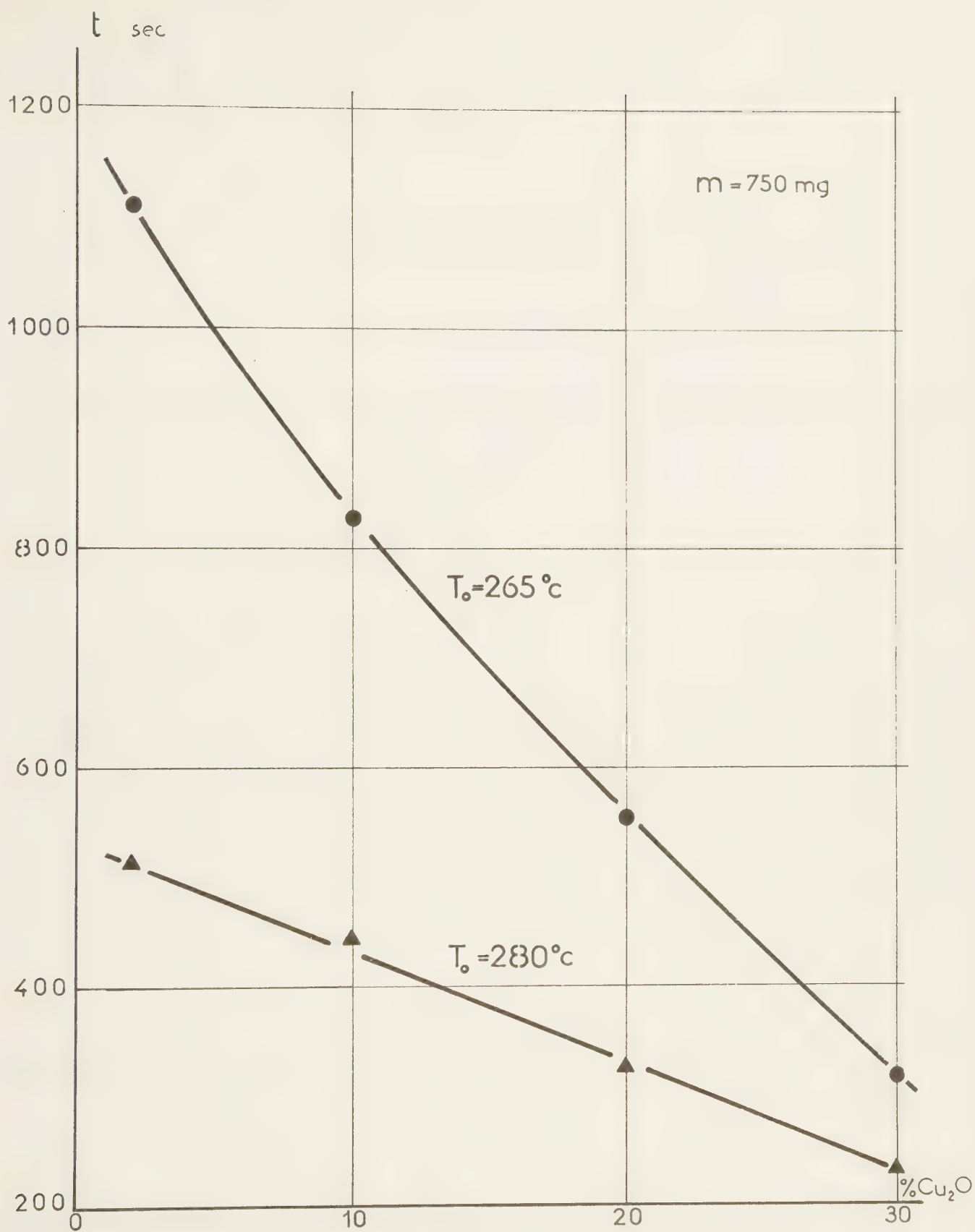


FIG. 13

Délai d'autoinflammation des mélanges P.A- Cu_2O dans l'air

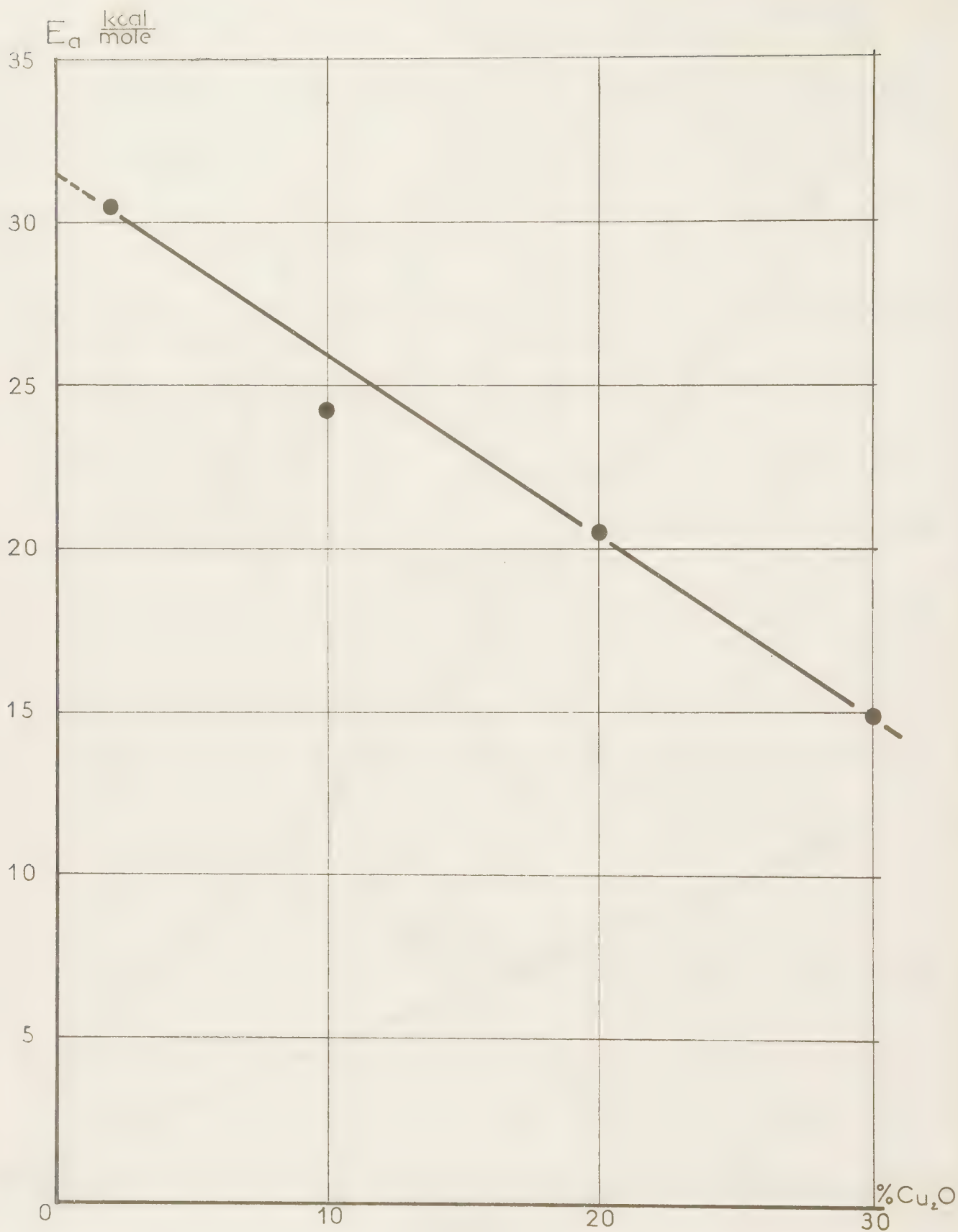


FIG.14

Énergie d'activation des mélanges P.A- Cu_2O

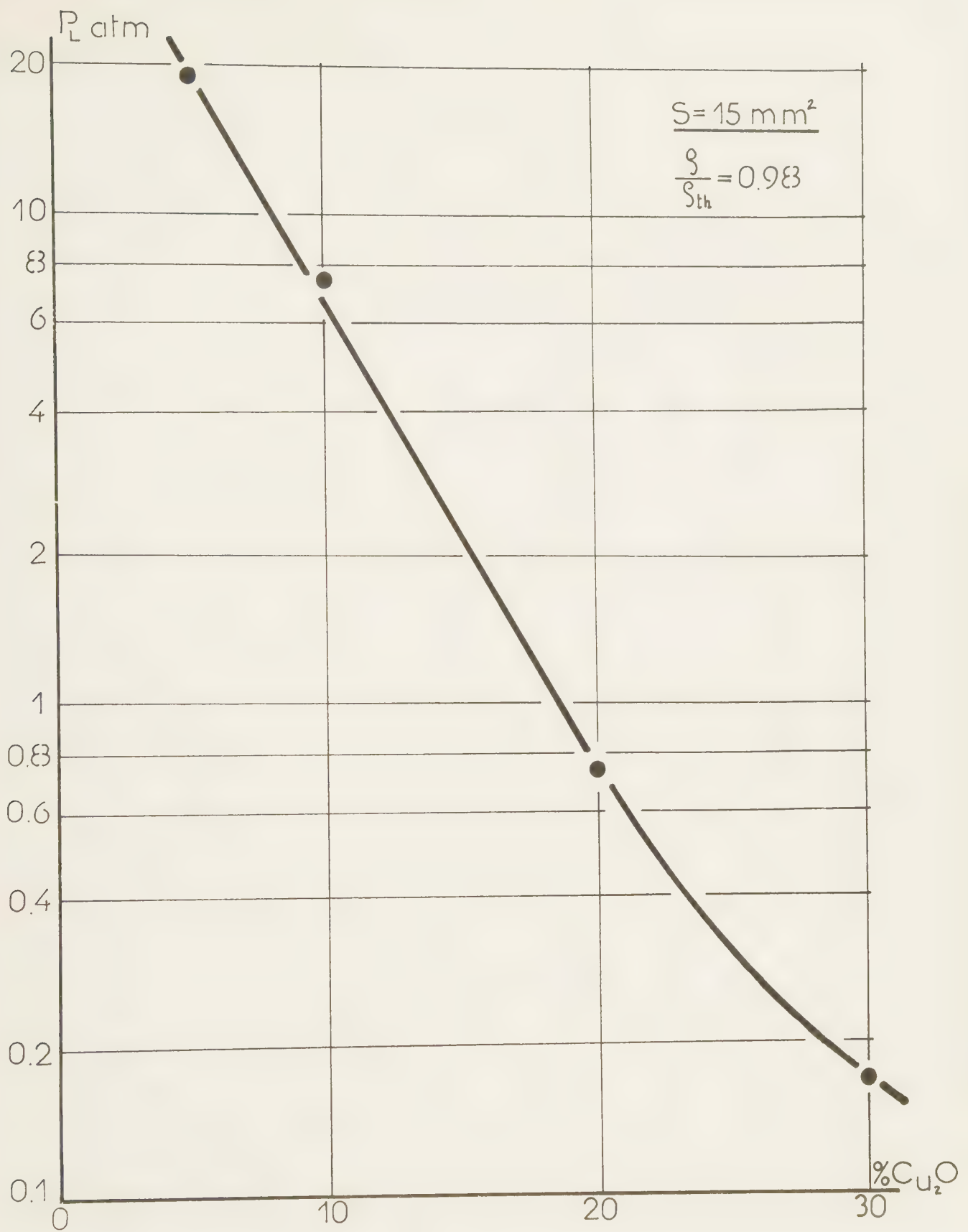


Fig. 15
Pression limite de combustion des mélanges P.A-Cu₂O

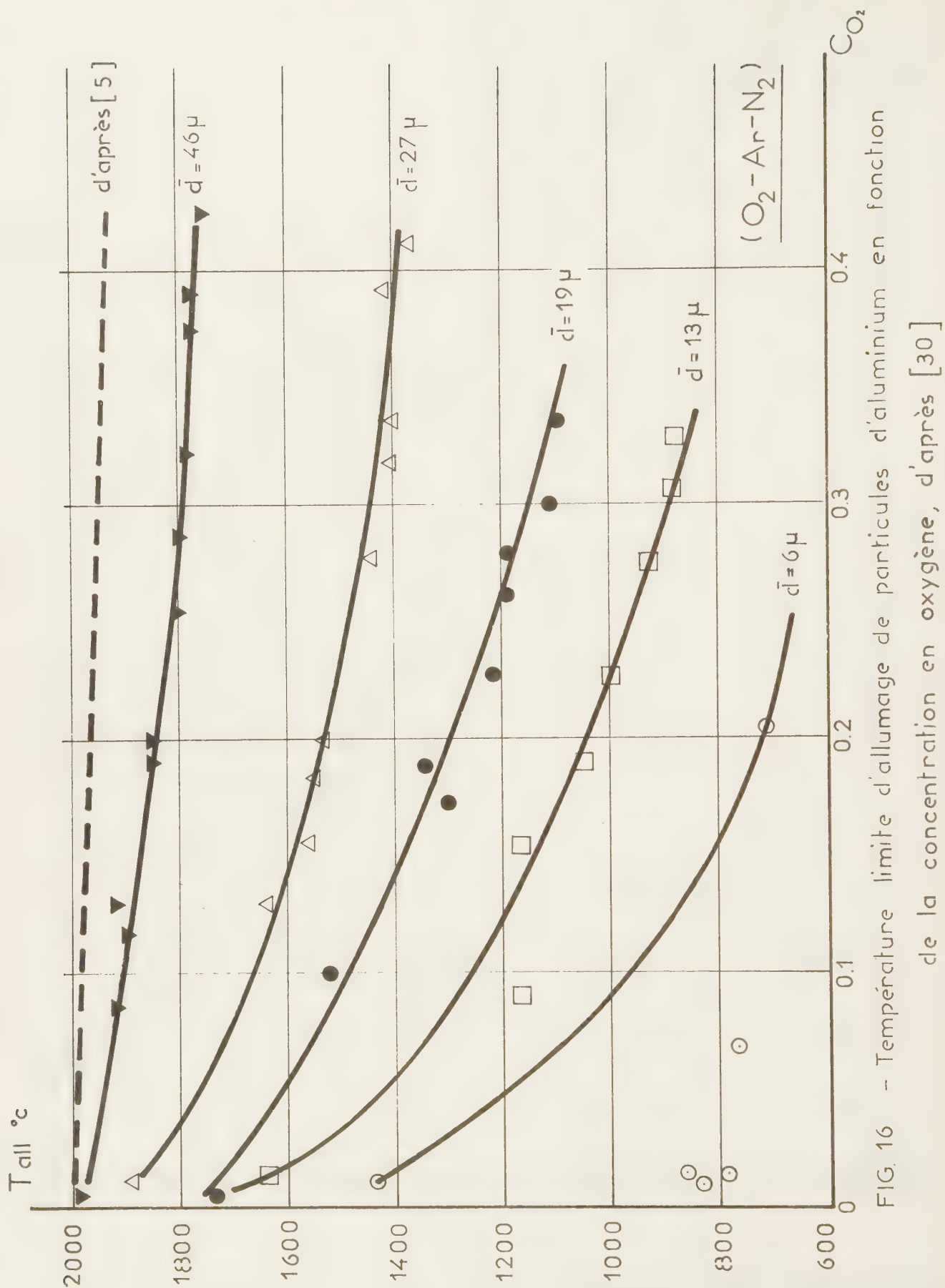


FIG. 16 - Température limite d'allumage de particules d'aluminium en fonction de la concentration en oxygène, d'après [30]

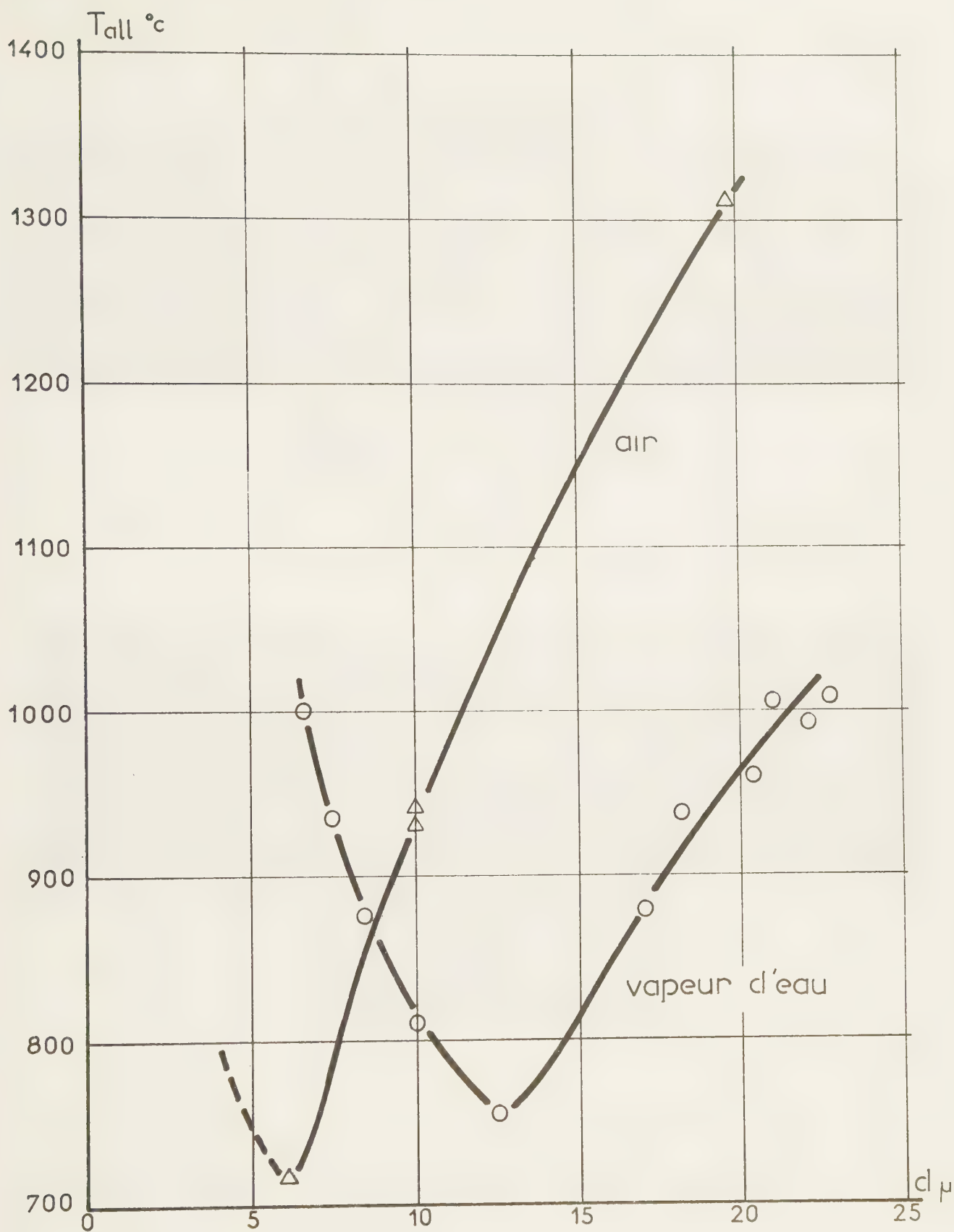
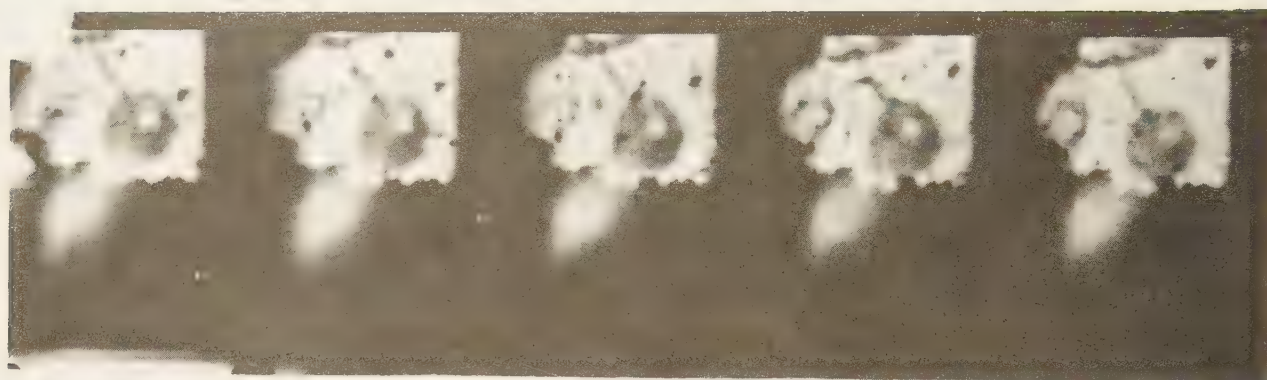


FIG. 17 - Température limite d'allumage de particules d'aluminium en fonction du diamètre, d'après [30]



t_0

2 mm

1000 $\frac{\mu}{\text{sec}}$ ← t



$t_0 + 15 \text{ m. sec}$

Fig. 18 - Combustion d'une goutte d'Al
 $P = 30 \text{ atm.}$



10 μ

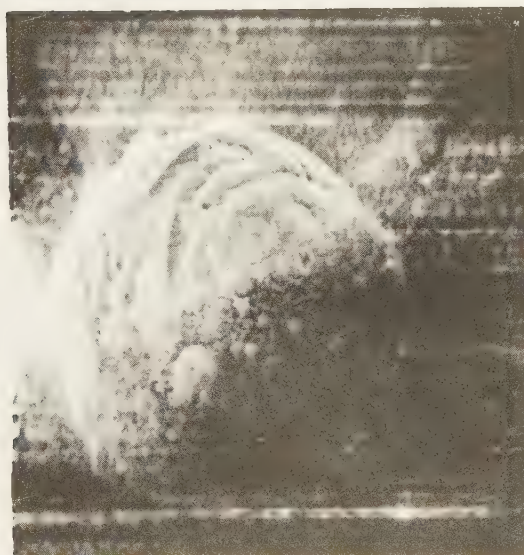
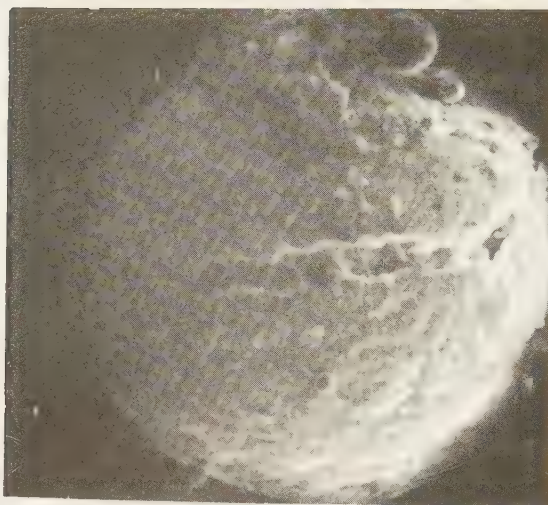


Fig. 19 - Aspect de la calotte d'alumine resolidifiée



50 μ

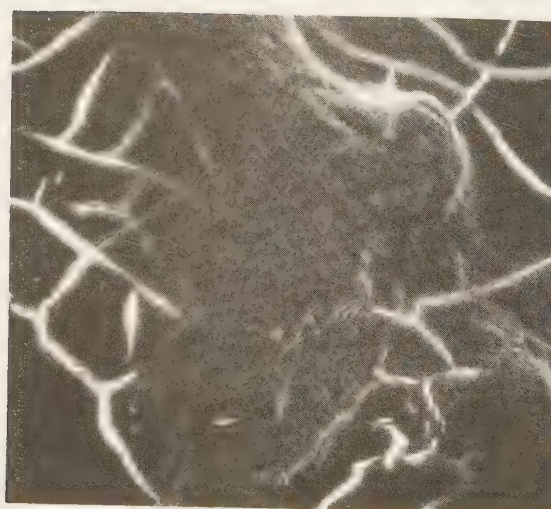


Fig-20

Structure de la surface des particules d'aluminium
après figeage de la combustion

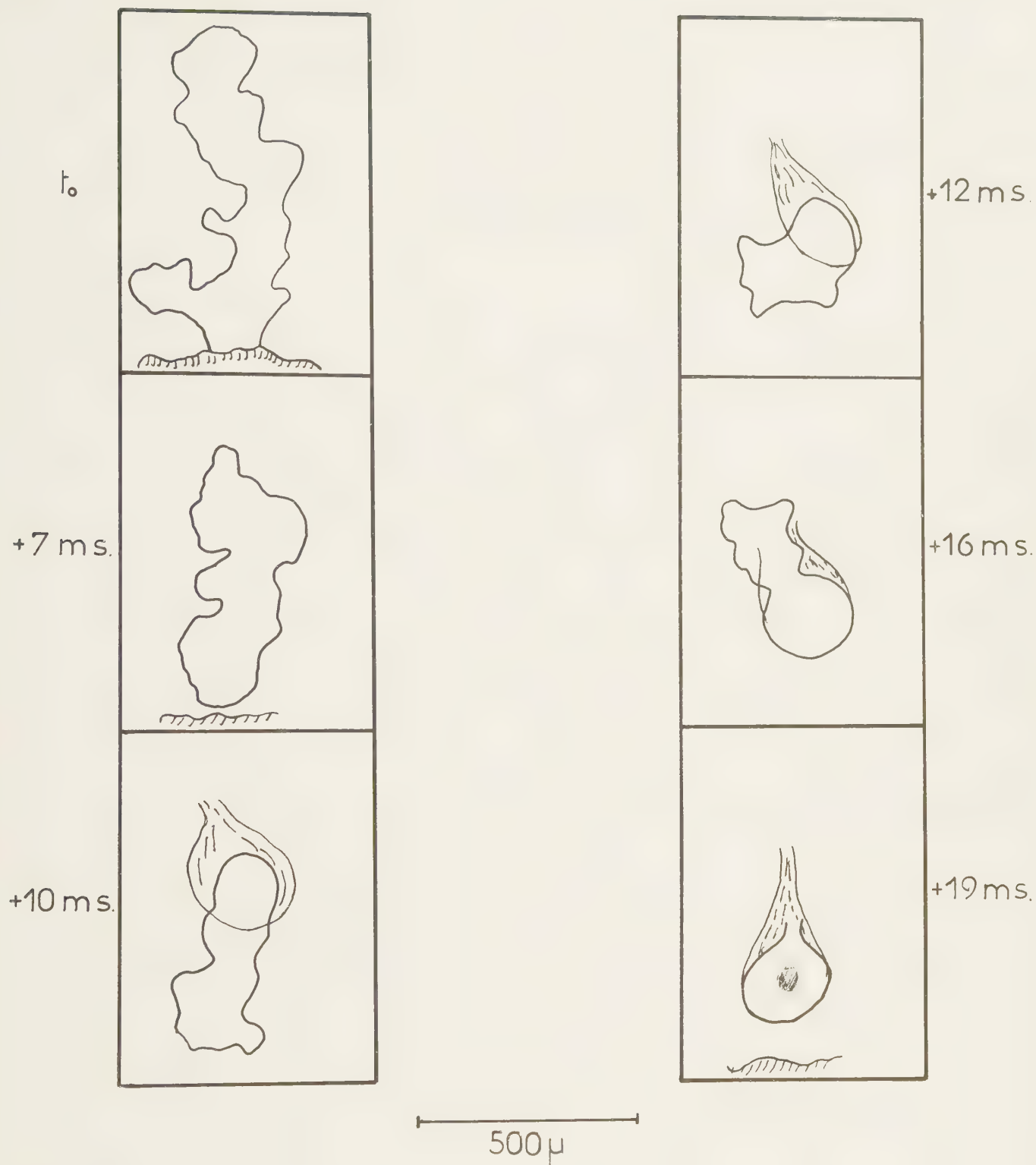


Fig-21

Formation de la goutte d'Al à partir de l'agglomérat

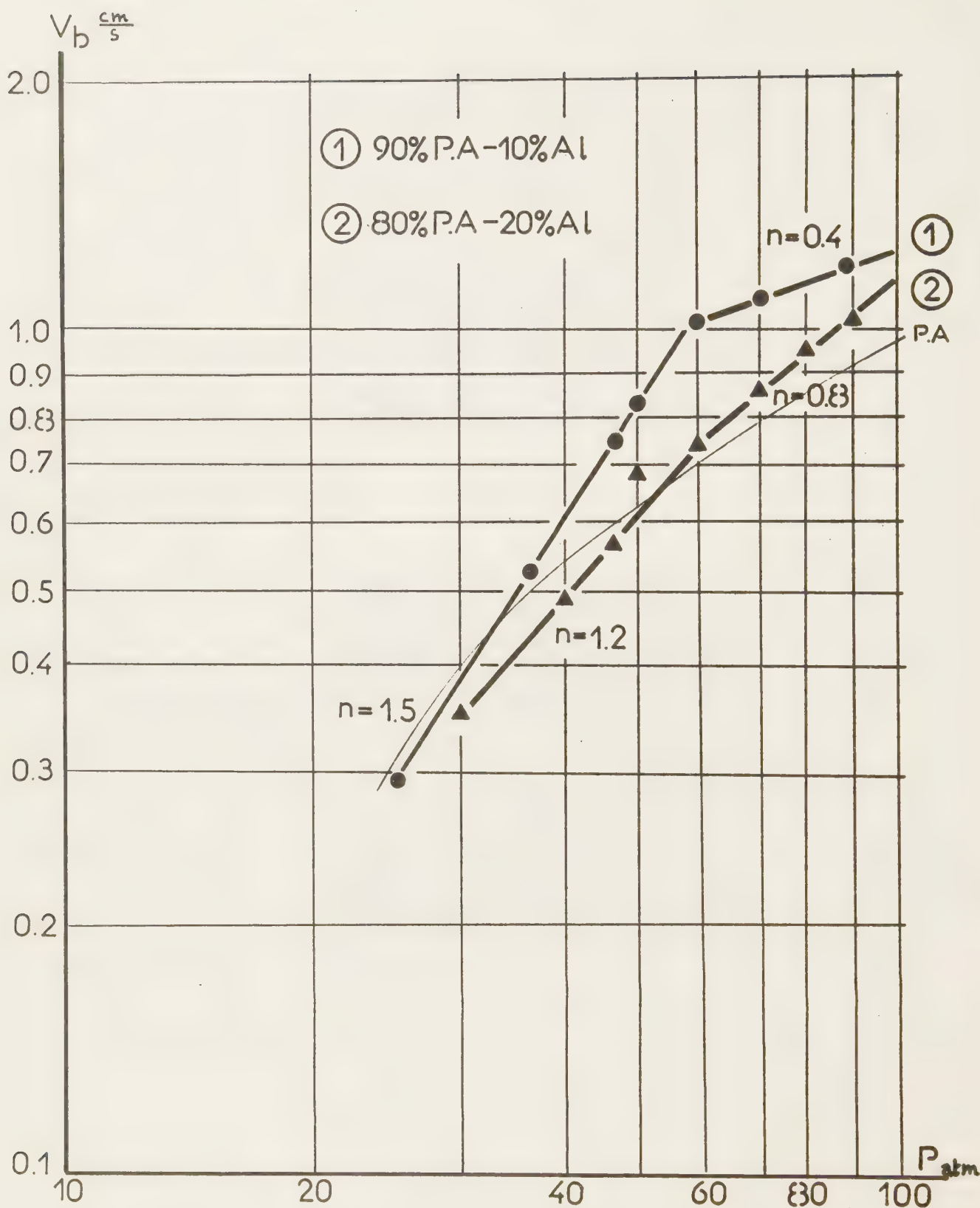


Fig. 22 - $V_b = f(P)$, mélanges P.A-Al dans l'azote

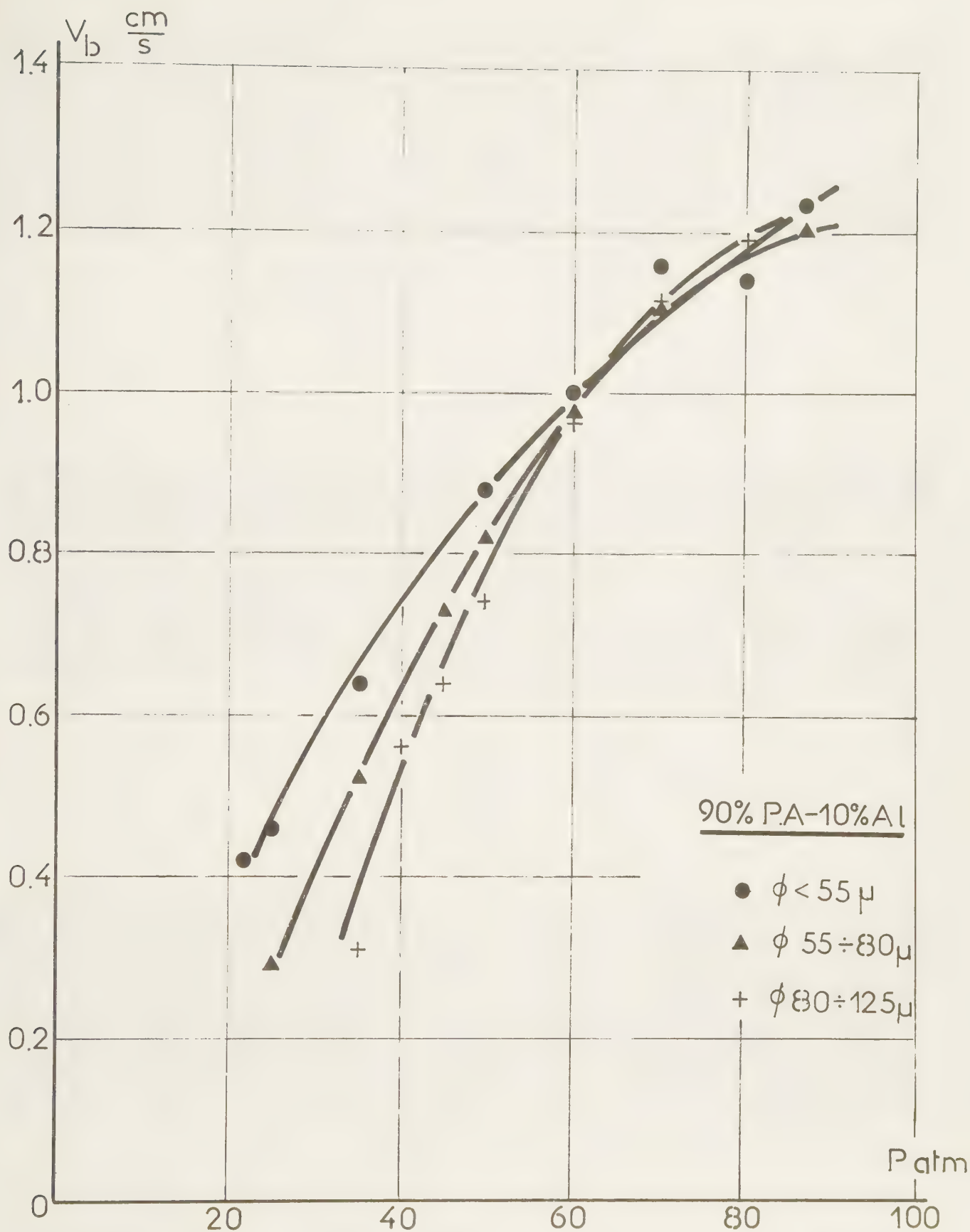


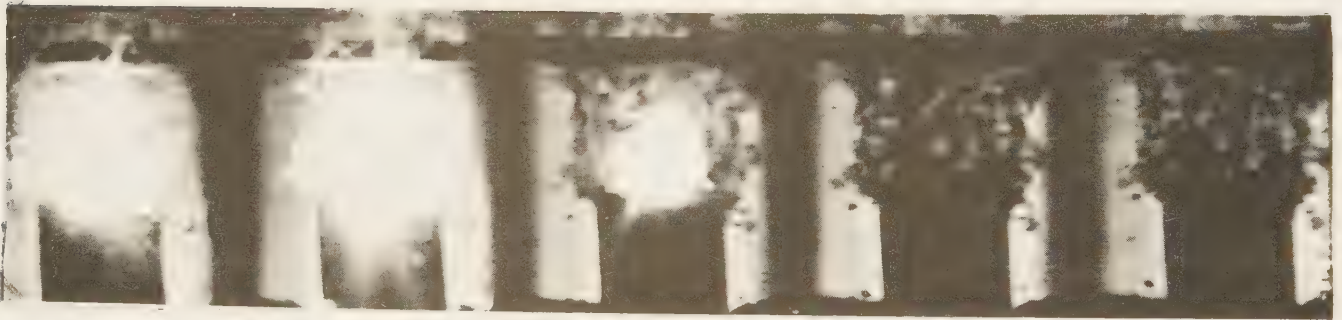
Fig. 23 - Influence de la granulométrie du P.A sur la vitesse de combustion

a



90% P.A - 10% Al

b



80% P.A - 20% Al

c



70% P.A - 30% Al

flamme du P.A

Fig. 24 - Aspect de la combustion des mélanges P.A-Al
 $p = 45 \text{ atm.}$

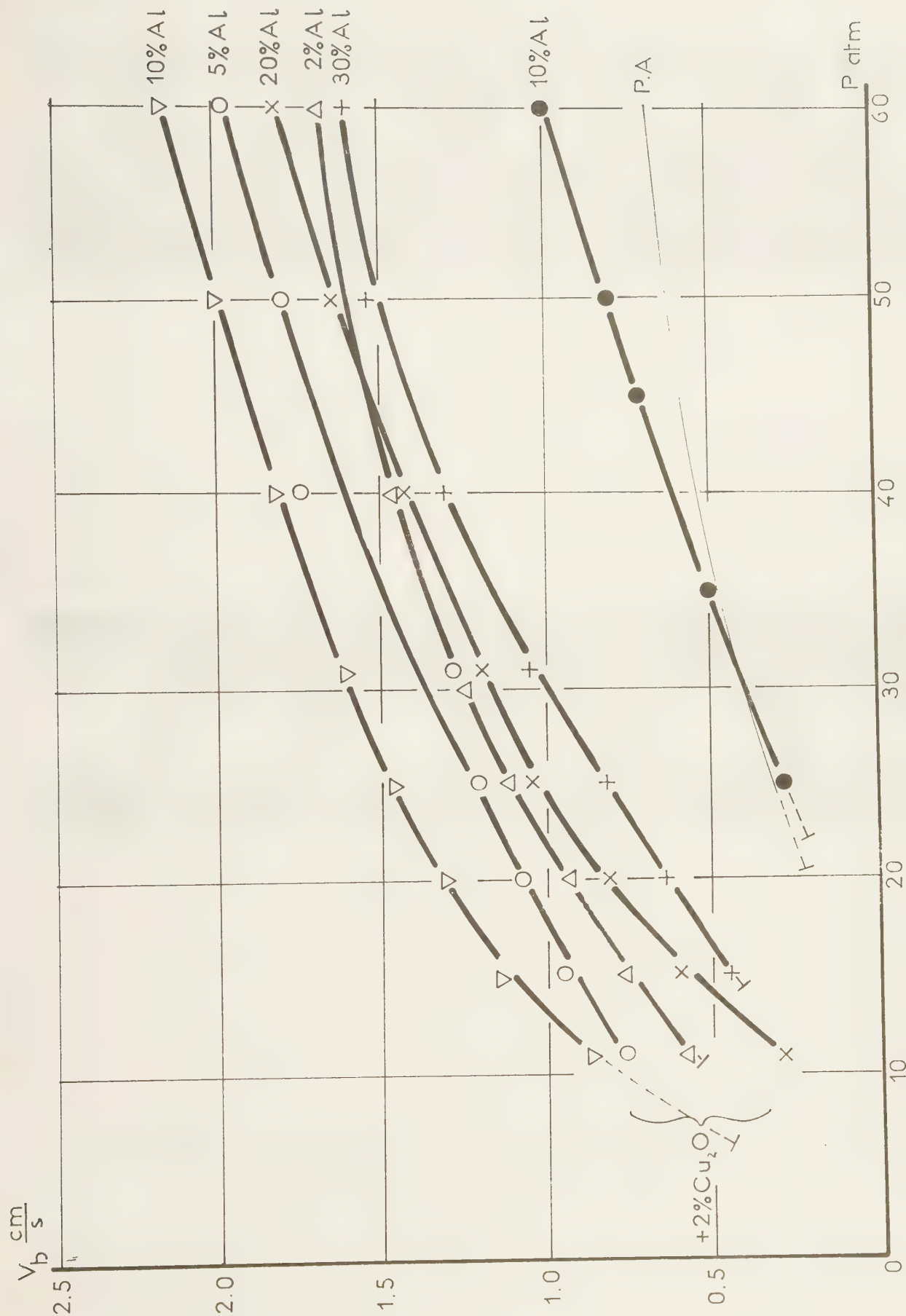


Fig. 25- $V_b = f(p)$, mélanges P.A. - Al - 2% Cu₂O dans l'azote

a



68 %P.A - 30%Al - 2%Cu₂O

b



48 %P.A - 50%Al - 2%Cu₂O

Fig. 26 - Aspect de la combustion des mélanges riches en aluminium. (P=30 atm)

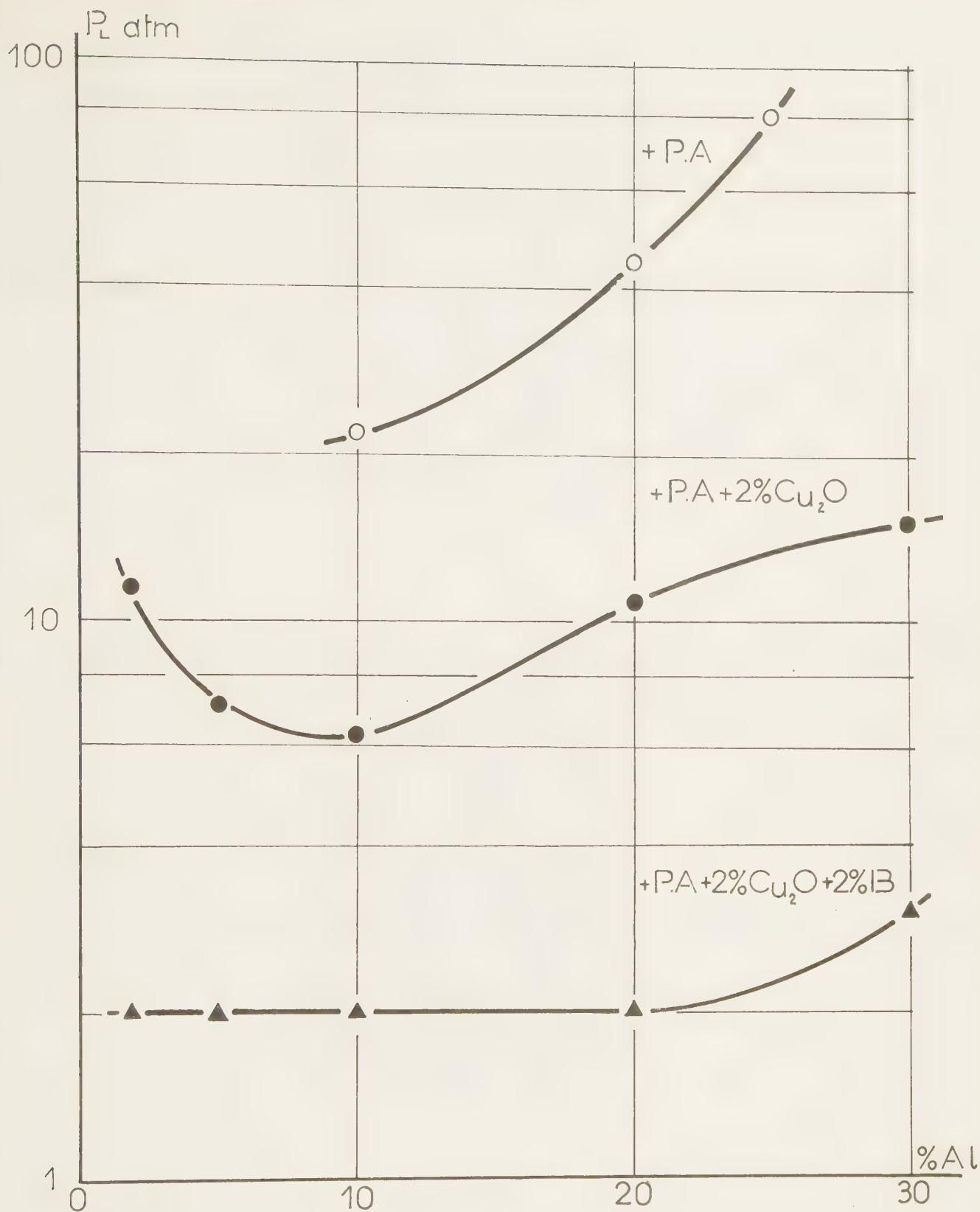


Fig. 27
Pression limite de combustion des mélanges P.A-Al

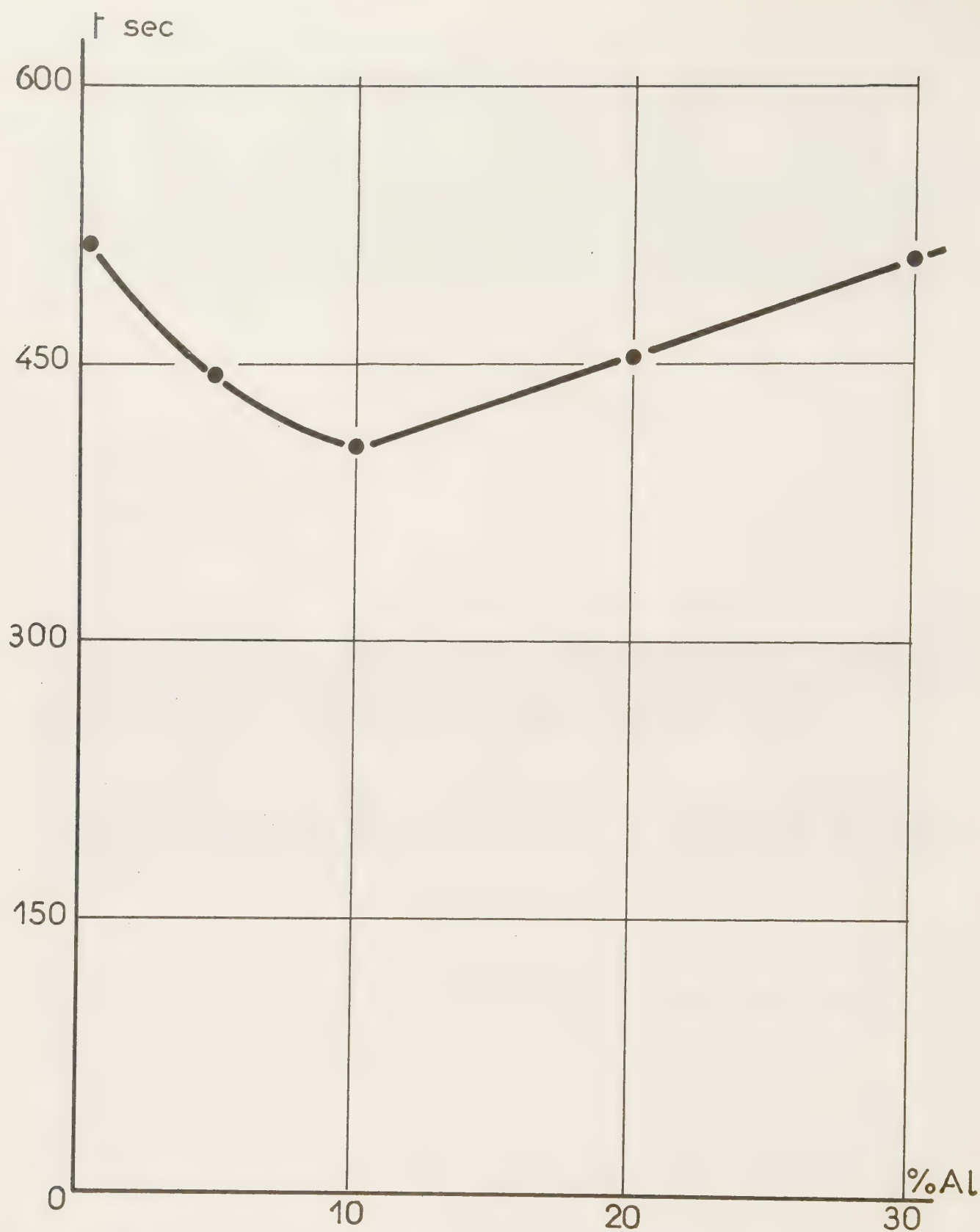


Fig. 28 - Délai d'explosion des mélanges P.A-Al-2%Cu₂O
T = 2830°C



$$\bar{\phi}_{Al} = 5\mu$$



$$\bar{\phi}_{Al} = 30\mu$$

Fig. 29- Influence de la granulométrie d'Al sur la combustion

88%P.A-10%Al-2%Cu₂O, p=30 atm.

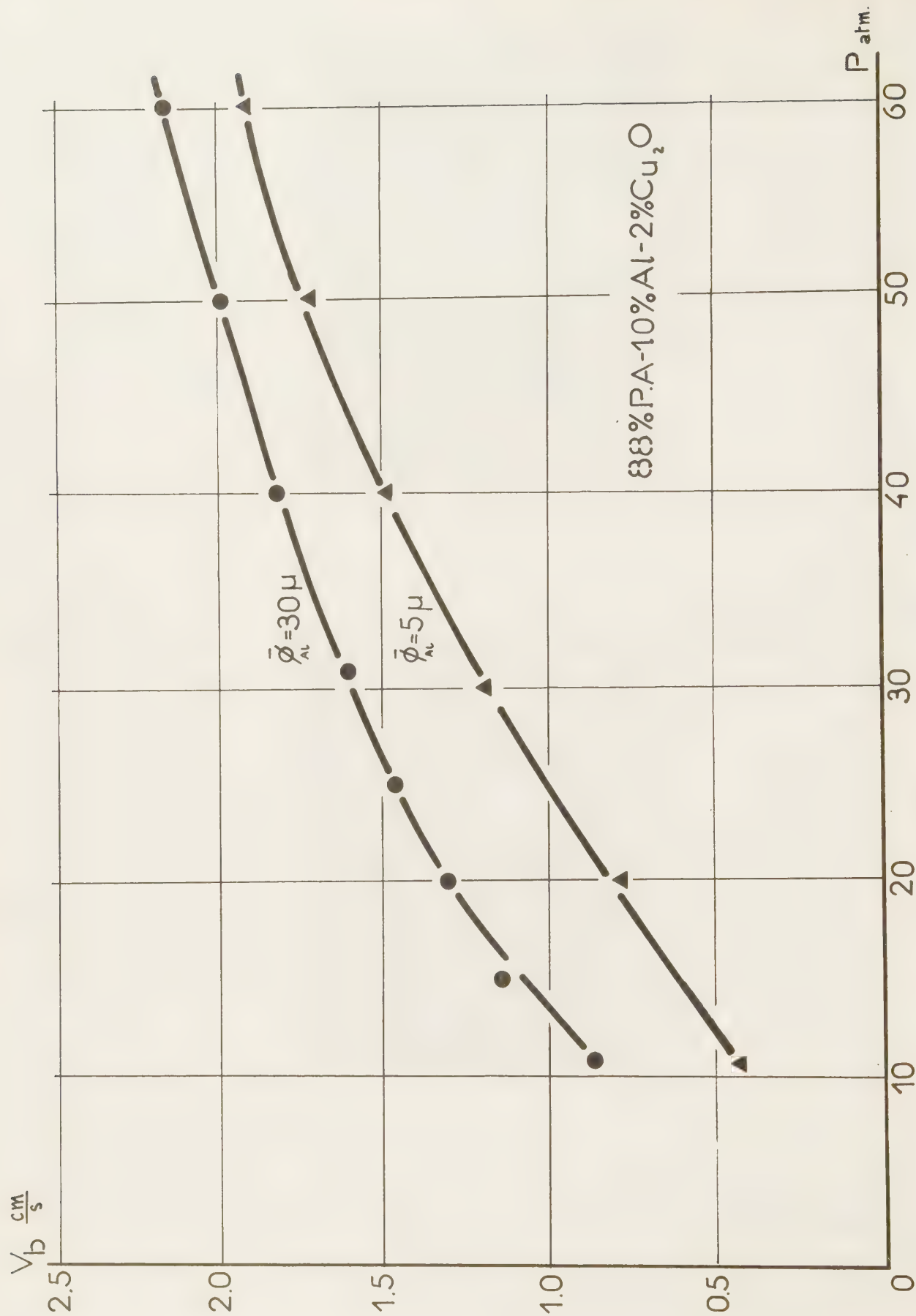


Fig. 30 - $V_b = f(P)$, Influence de la granulométrie d'Al



Fig-31

Combustion du mélange 86%P.A-10%Al-2%B-2%Cu₂O

P=10 atm.

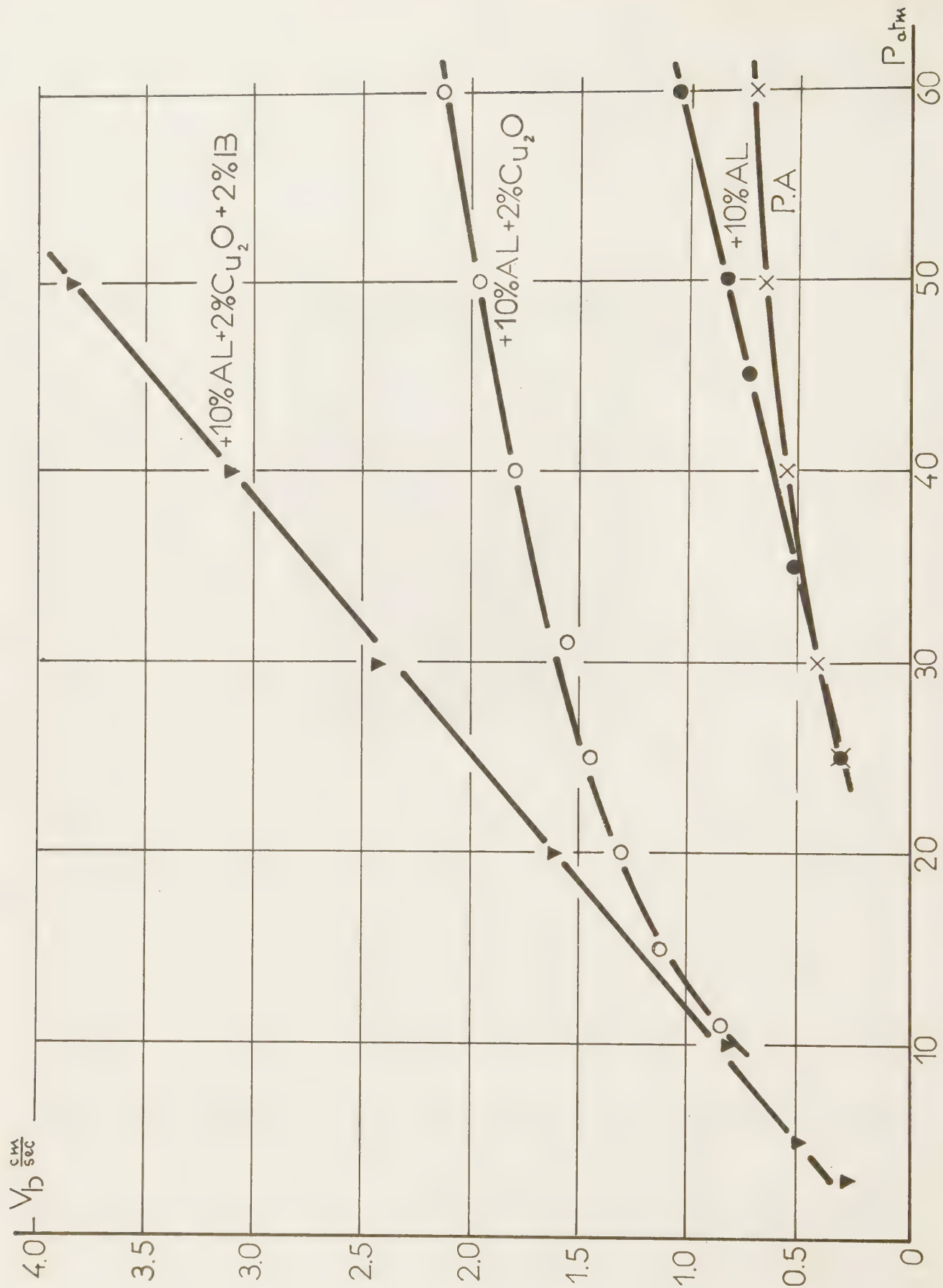


Fig. 32 - $V_b = f(P)$ — P.A + additives

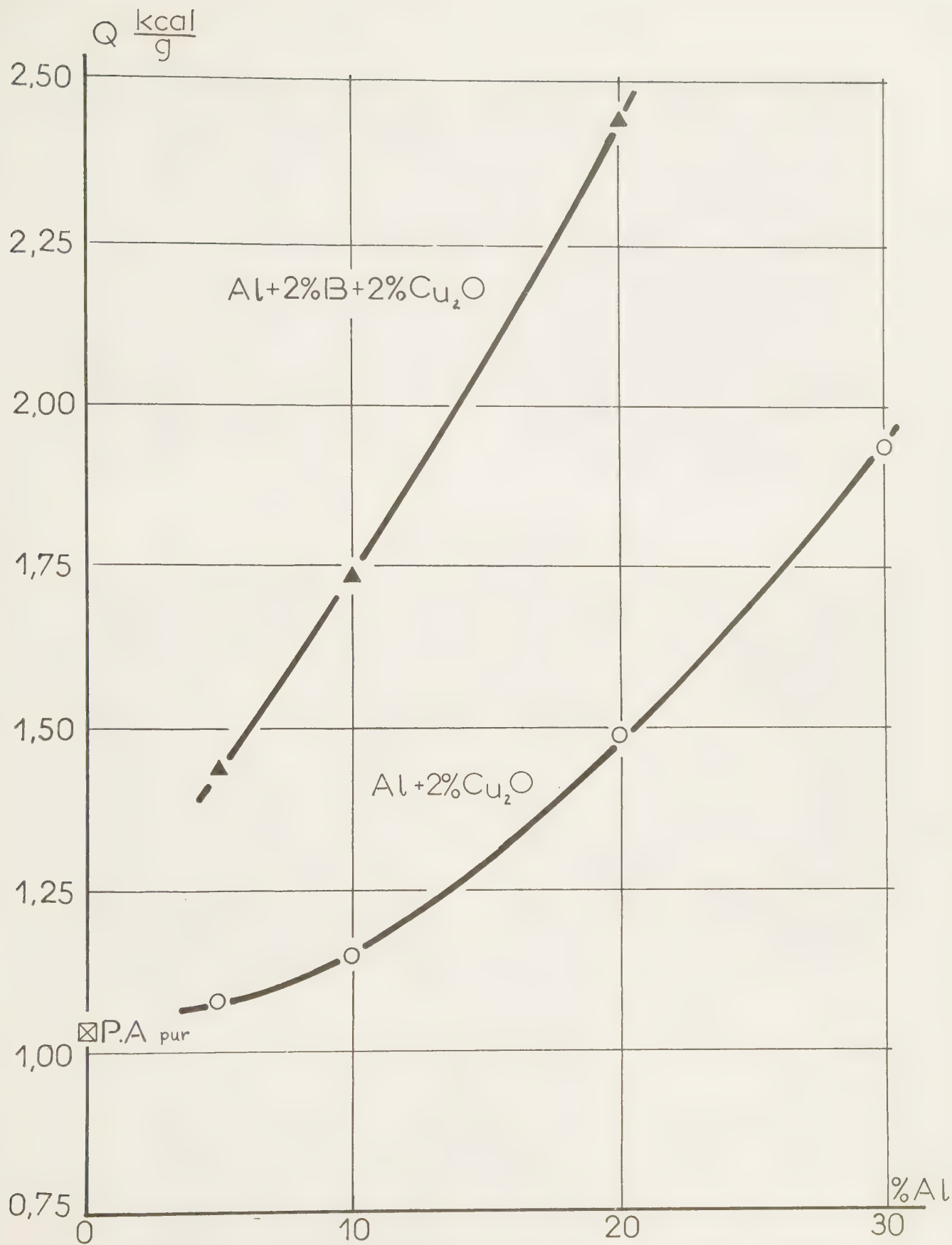


Fig. 33 - Énergie engendrée par la combustion
 $p=25 \text{ atm.}$

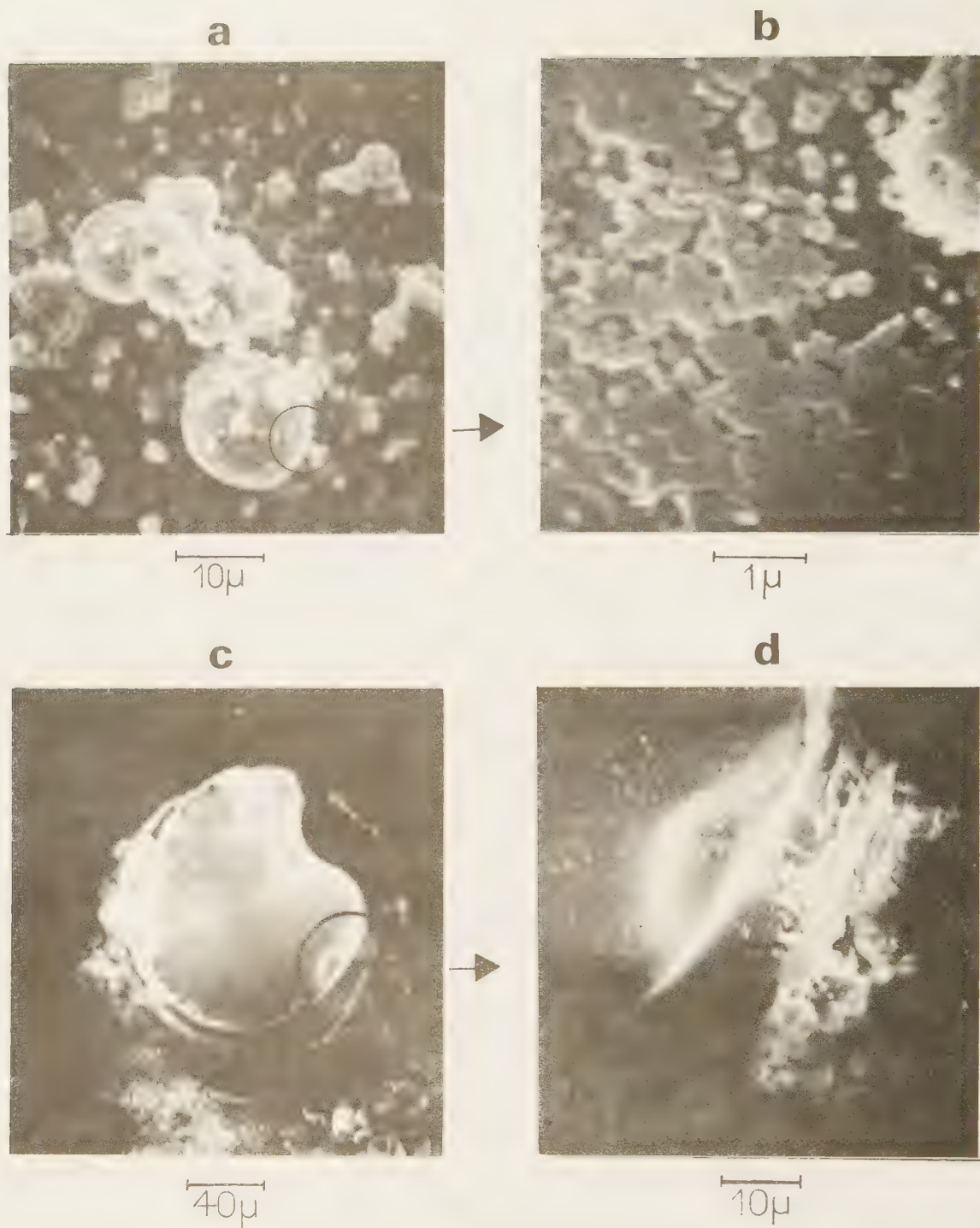


Fig. 34 - Résidus de combustion de l'aluminium



Fig. 35 - Combustion du mélange 90%P.A. - 10%Mg

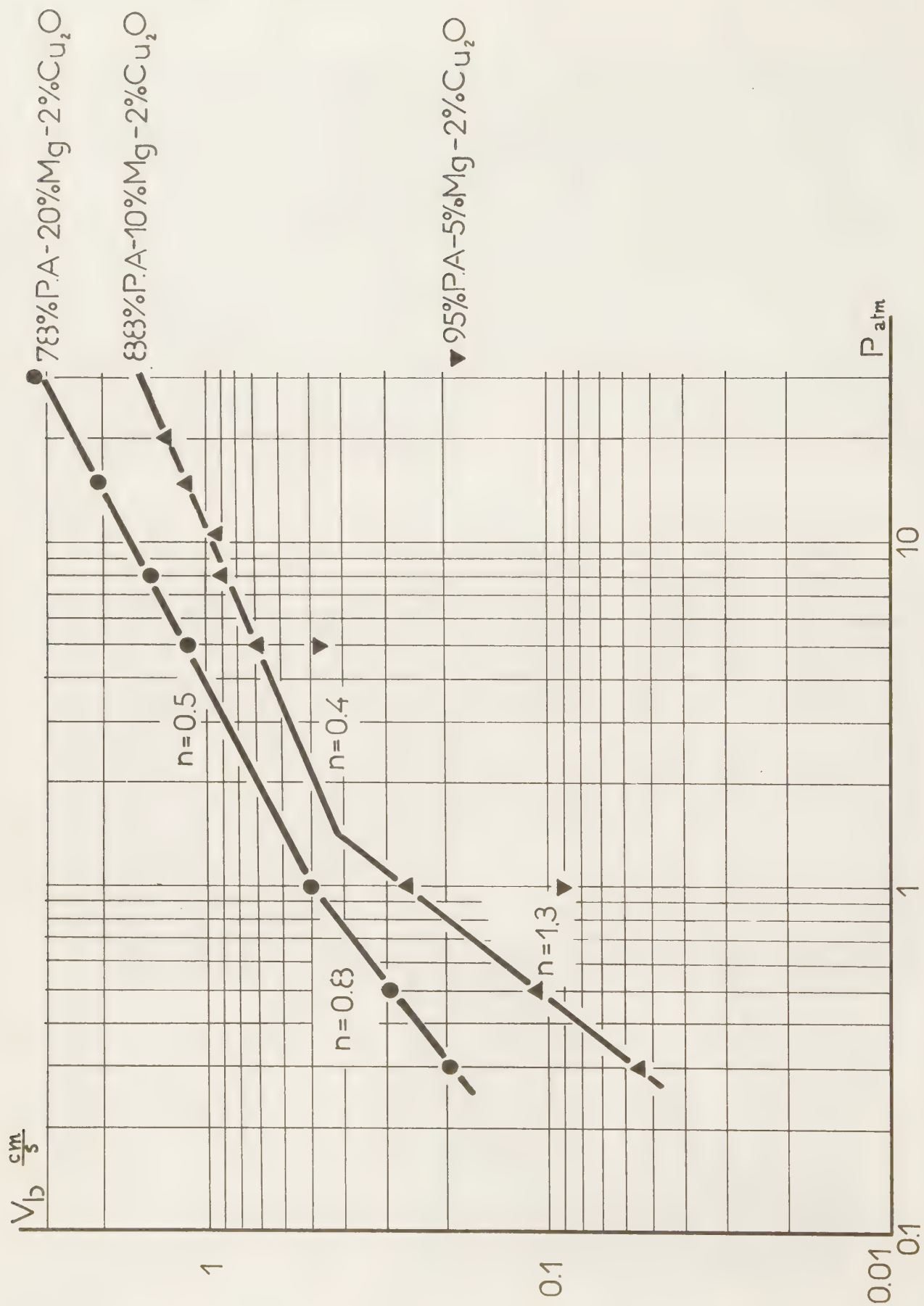


Fig. 36 - $V_b = f(P)$, mélanges P.A-Mg- Cu_2O dans l'azote

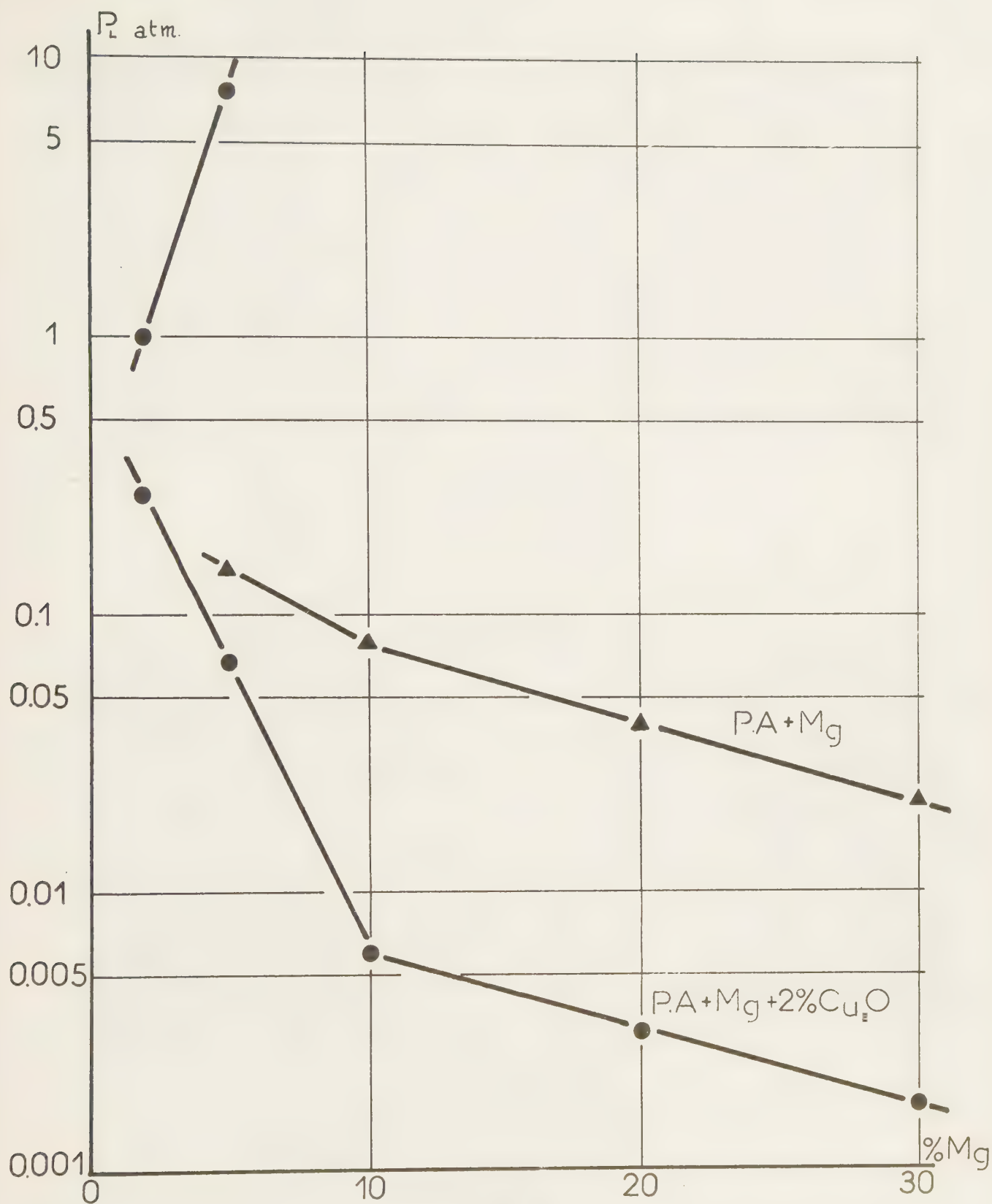


Fig. 37

Pression limite de combustion des mélanges P.A-Mg

NH_4ClO_4
 phase liquide
 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

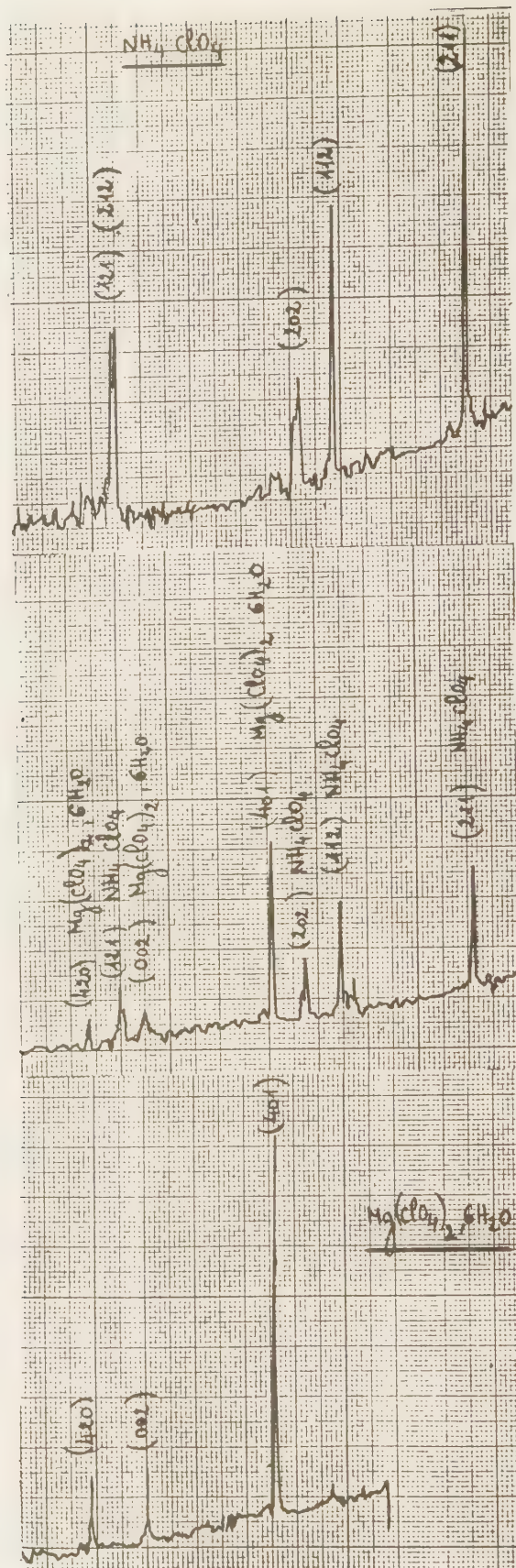


Fig. 38-Comparaison d'une partie des diagrammes au microdensitomètre

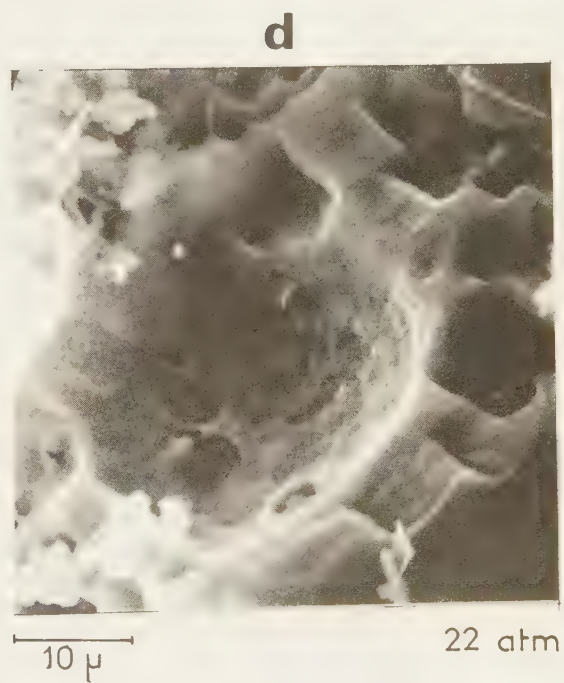
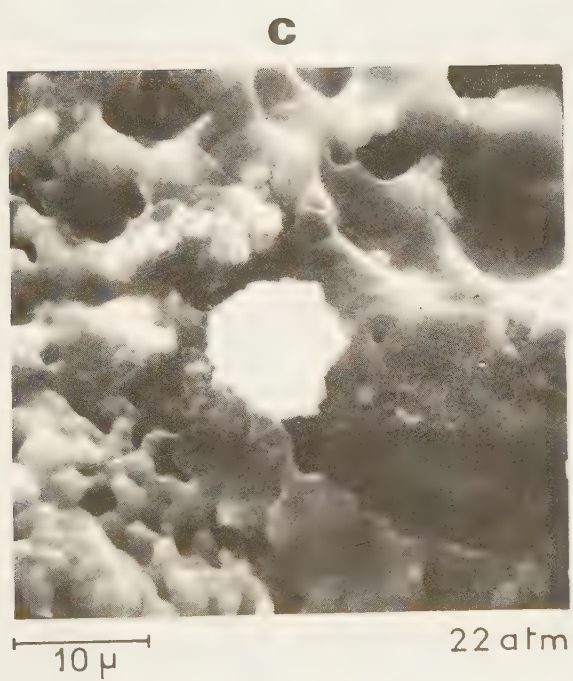
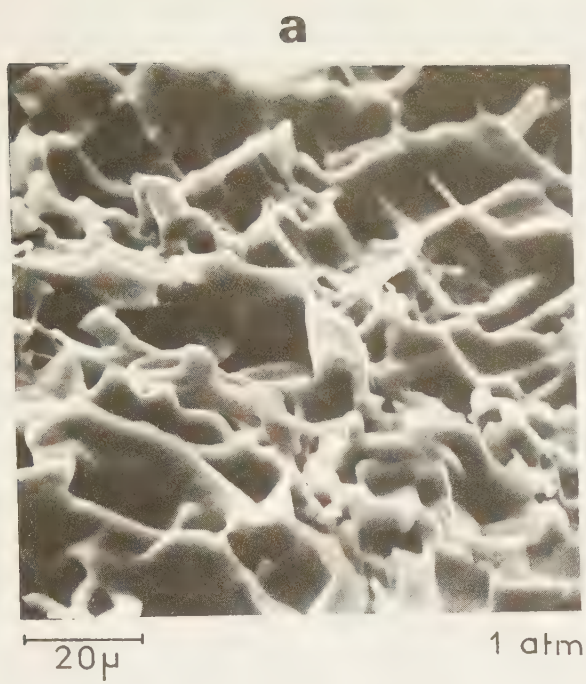


Fig.39 -Aspect de la surface du P.A après combustion

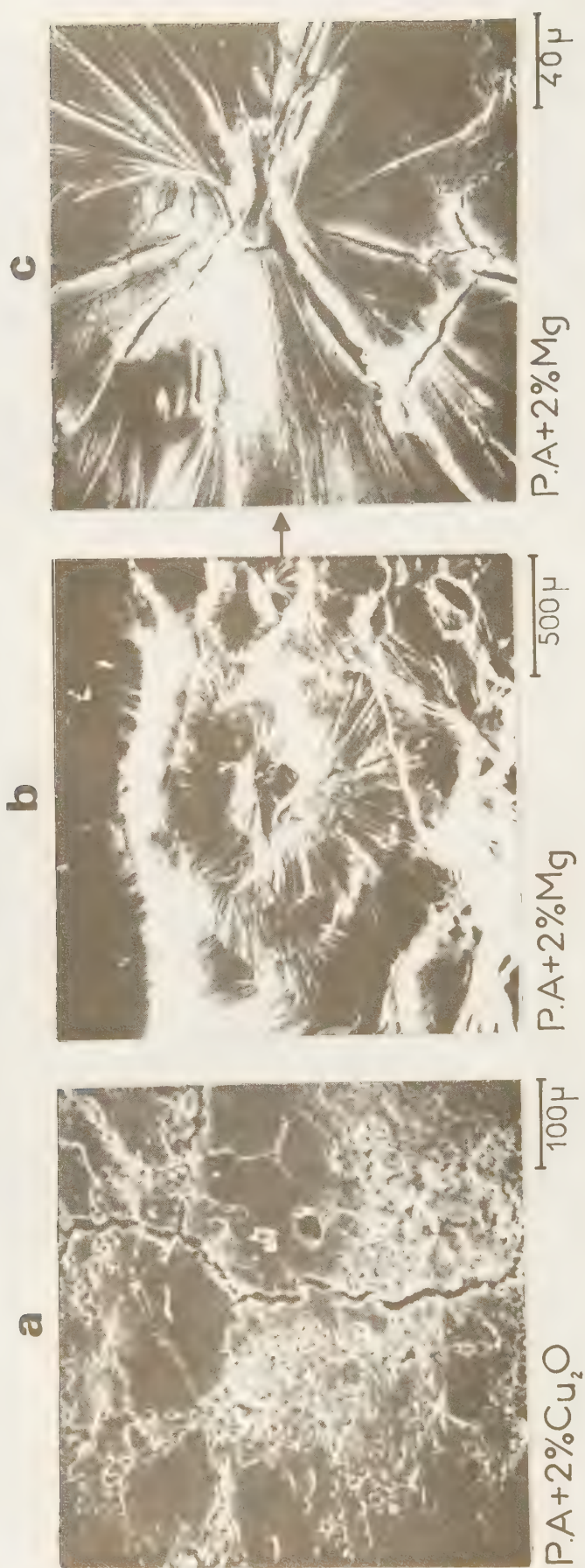


FIG. 40

Micrographies de la surface de combustion des mélanges P.A./2%Cu₂O et P.A./2%Mg

$p = 1 \text{ atm.}$

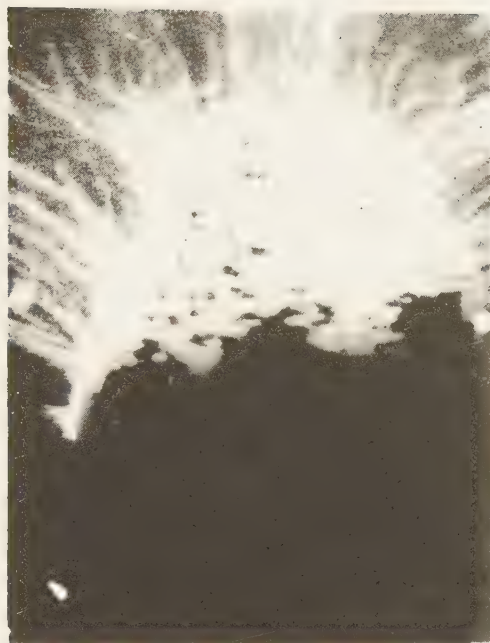


Fig. 41

Aspect de la combustion du mélange 88%PA-10%B-2%Cu₂O

P=10 atm

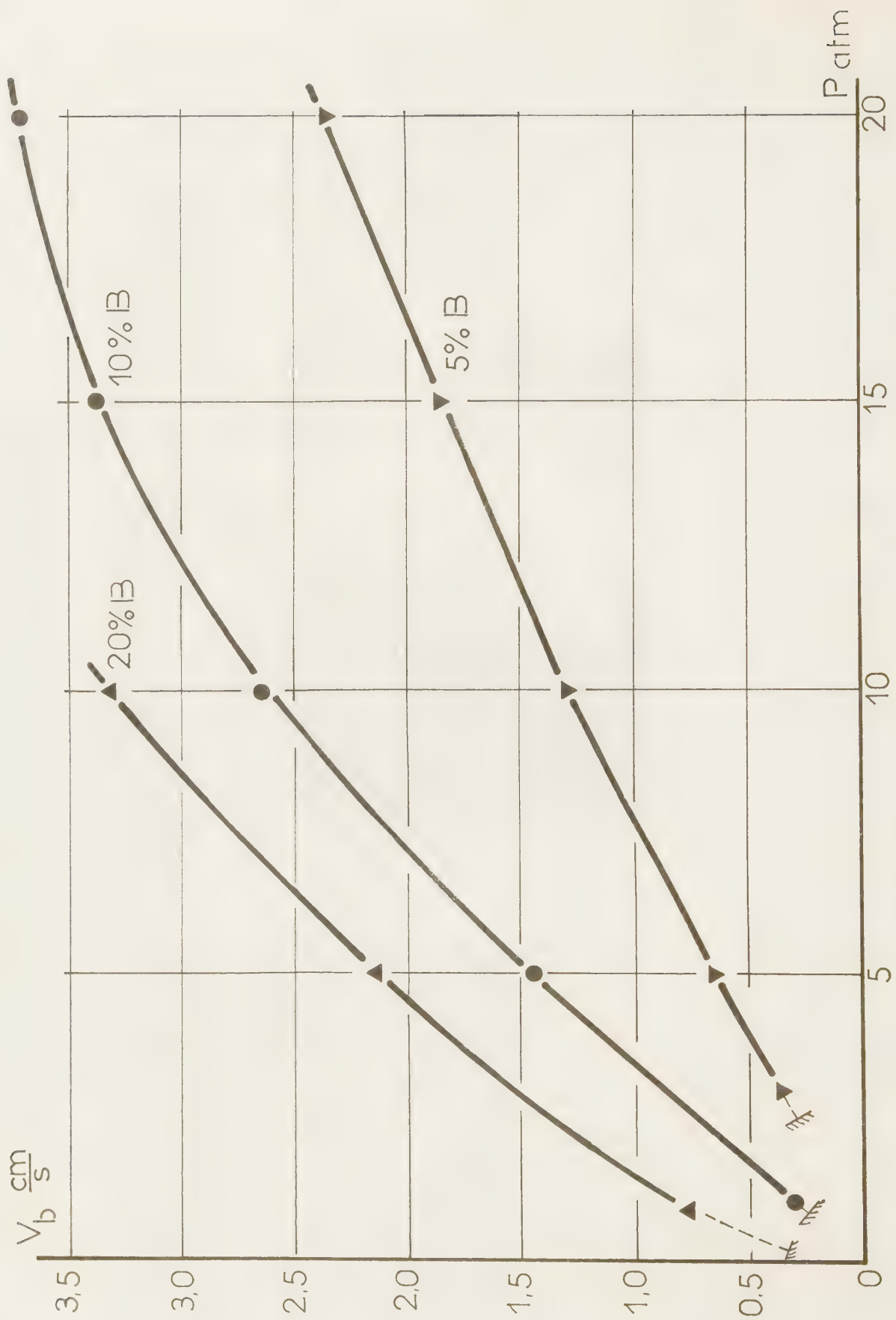


Fig. 42 - $V_b = f(P)$, mélanges P.A-B-2% Cu_2O

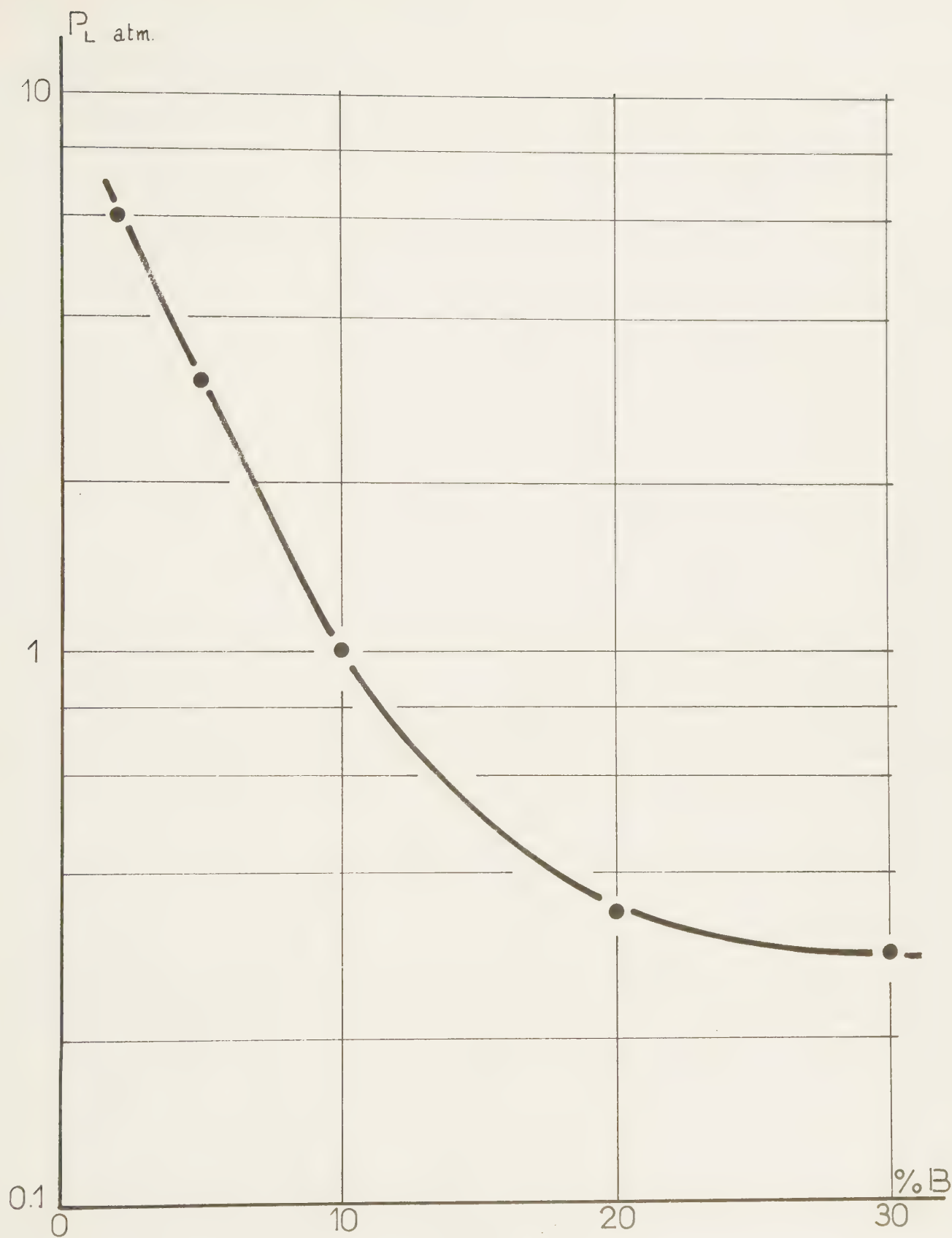


Fig. 43

Pression limite de combustion des mélanges P.A-B-2%Cu₂O

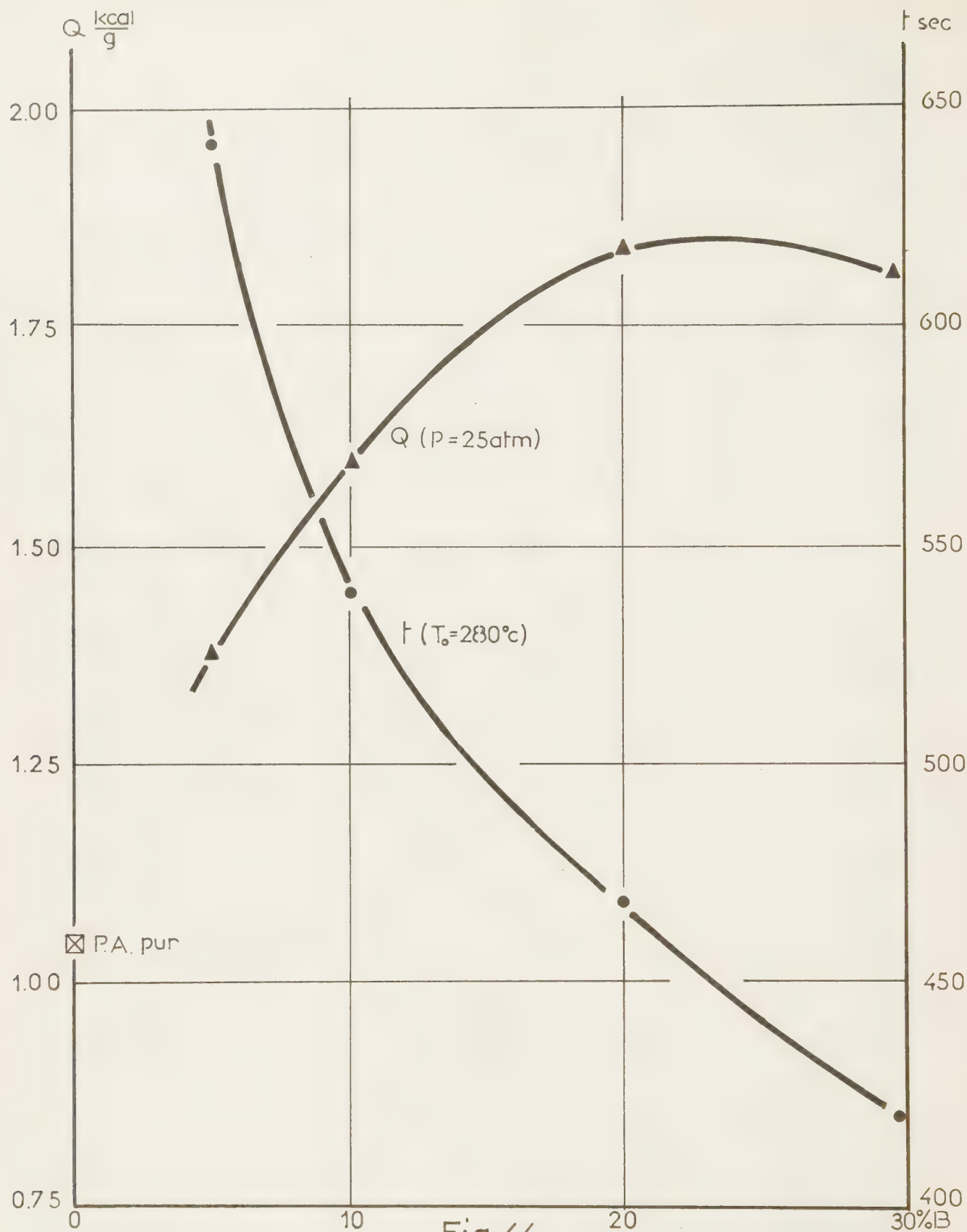


Fig. 44
Energie engendrée par la combustion et délai d'explosion
des mélanges P.A.-B-2% Cu_2O

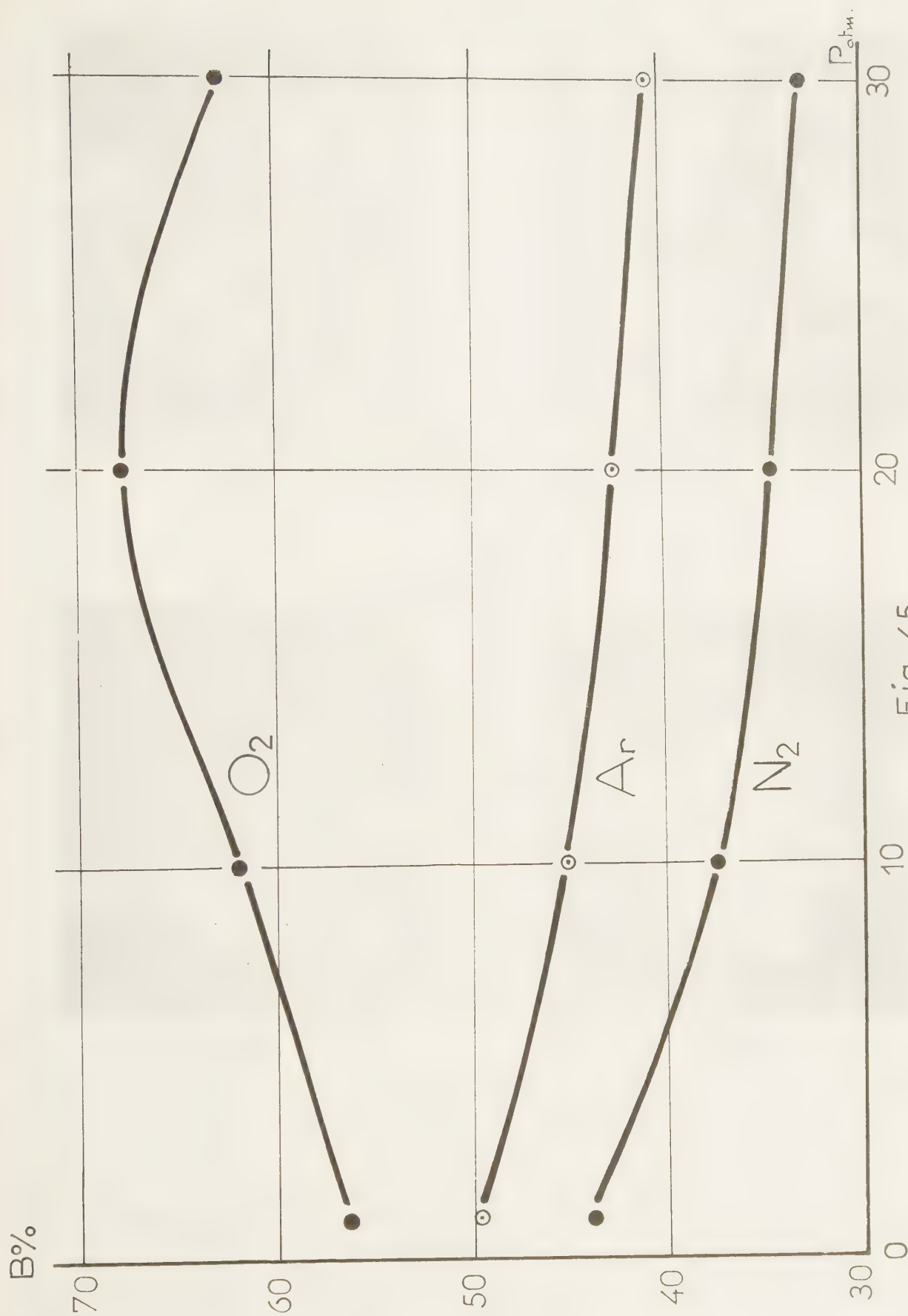
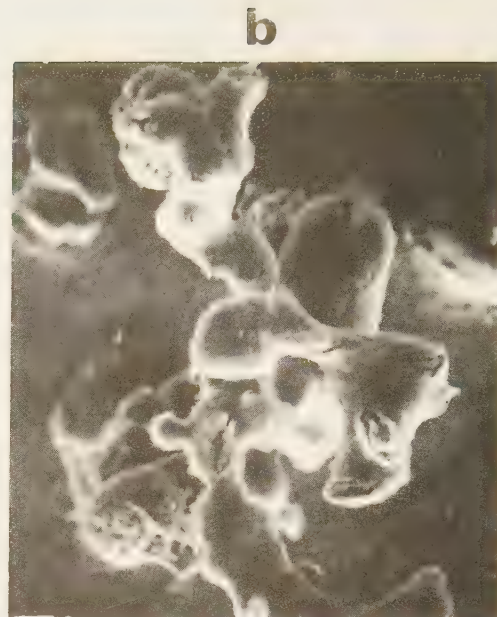


Fig. 45

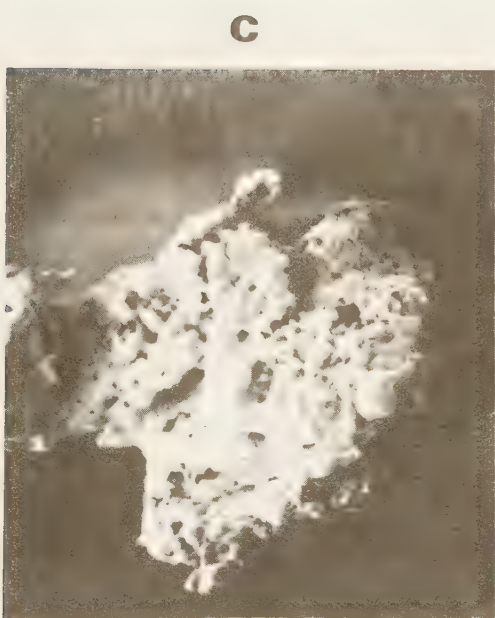
Pourcentage de bore brûlé en fonction de la pression



3 μ



50 μ



100 μ



3 μ

Fig. 46 -Résidus de combustion de BORE

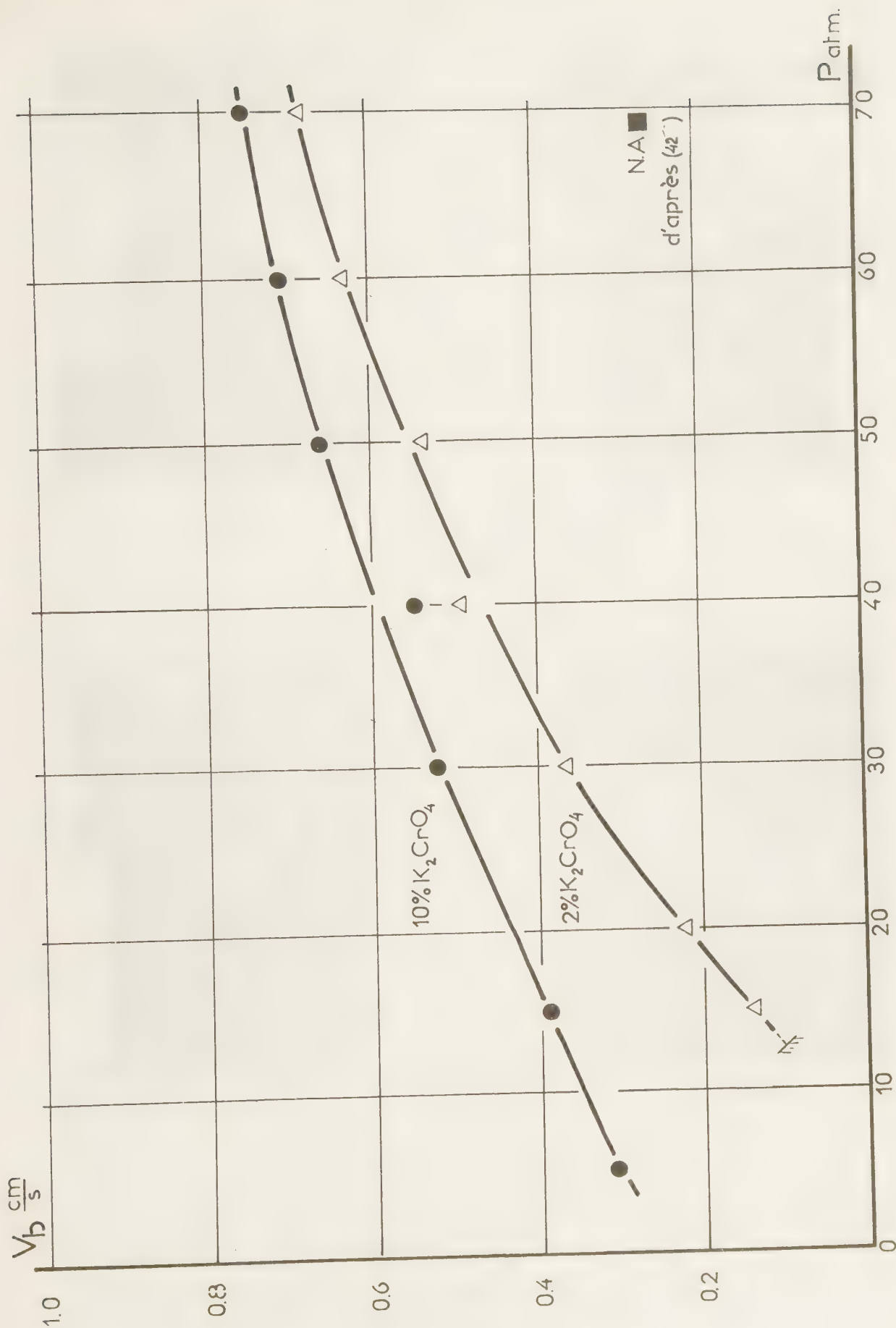
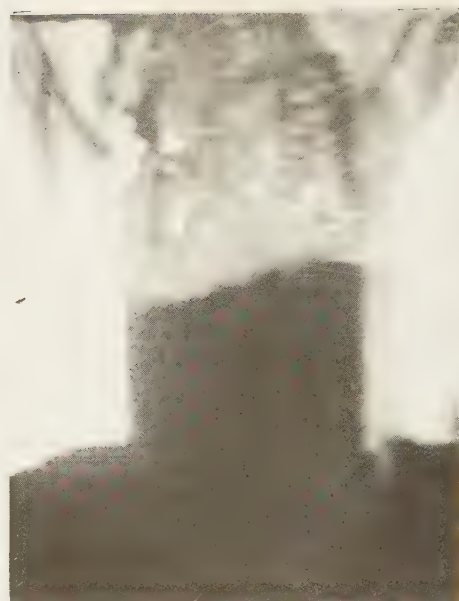


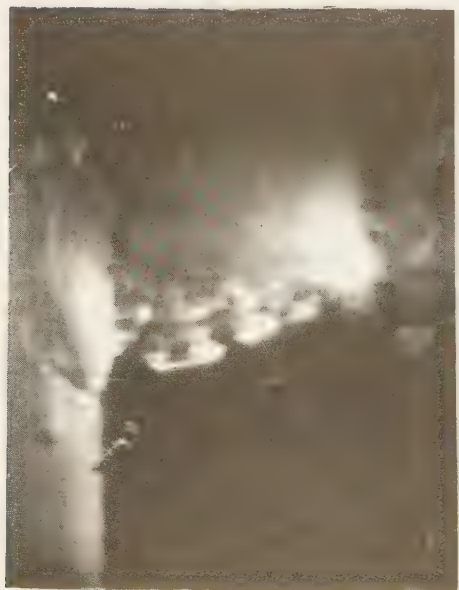
Fig. 47 $V_b = f(P)$, mélanges N.A - K_2CrO_4

a

20%Al+2%B
 $P=40 \text{ atm.}$

b

10% B
 $P=10 \text{ atm.}$

c

10%Mg

d

10%Mg+2%B

$P=40 \text{ atm}$

Fig. 48 - Aspect de la combustion des mélanges
 NA-Al, NA-B et NA-Mg

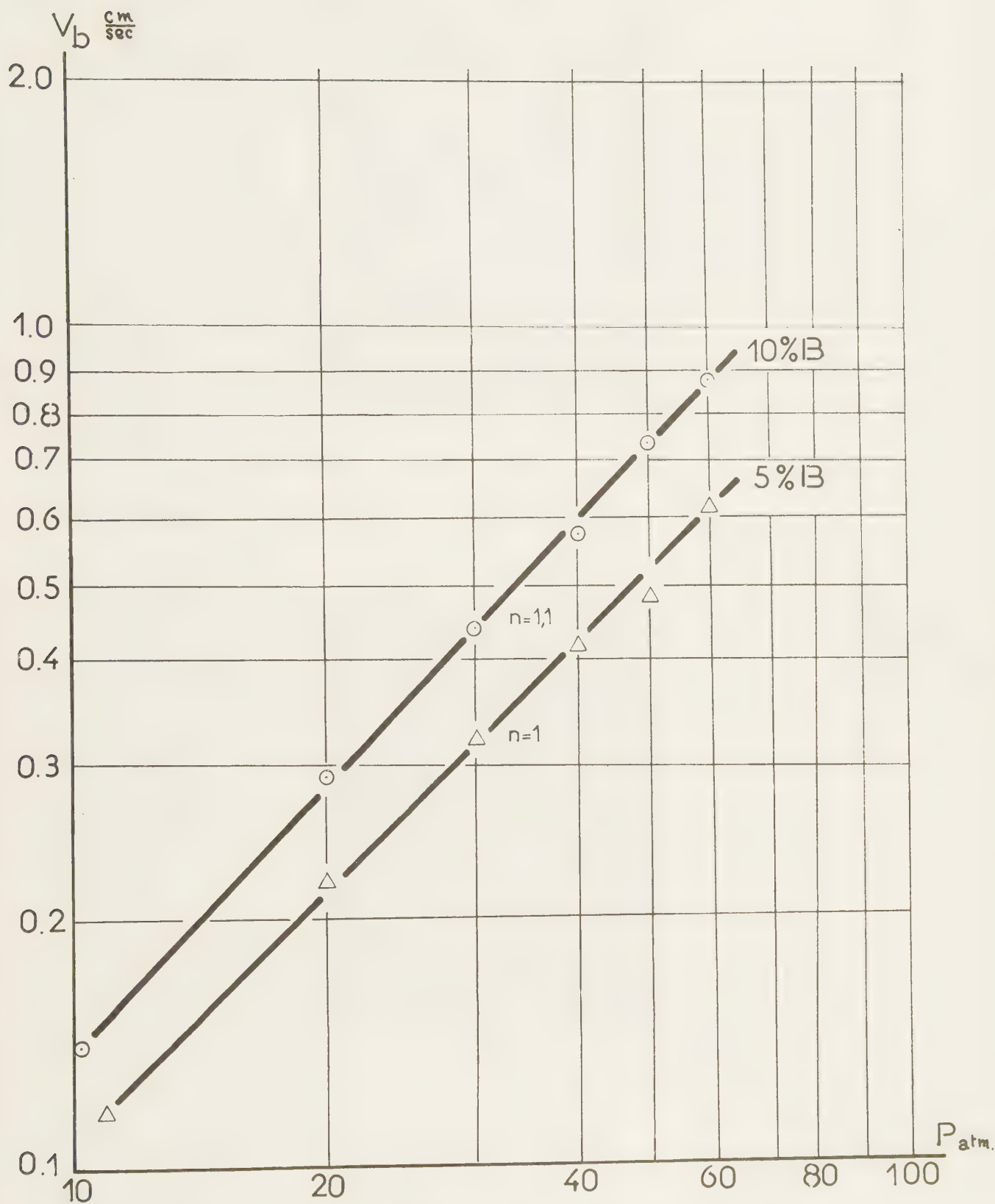
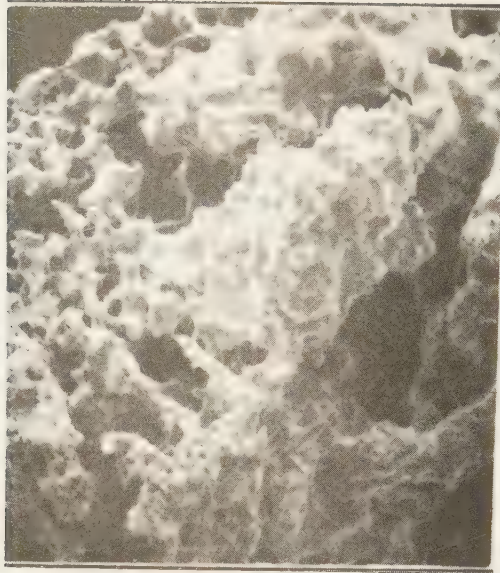


Fig. 49 - $V_b = f(P)$, mélanges N.A-B-2%K₂CrO₄

a



N.A-B

1 mm

b



N.A-Mg

Fig 50 - Résidus de B et de Mg après combustion

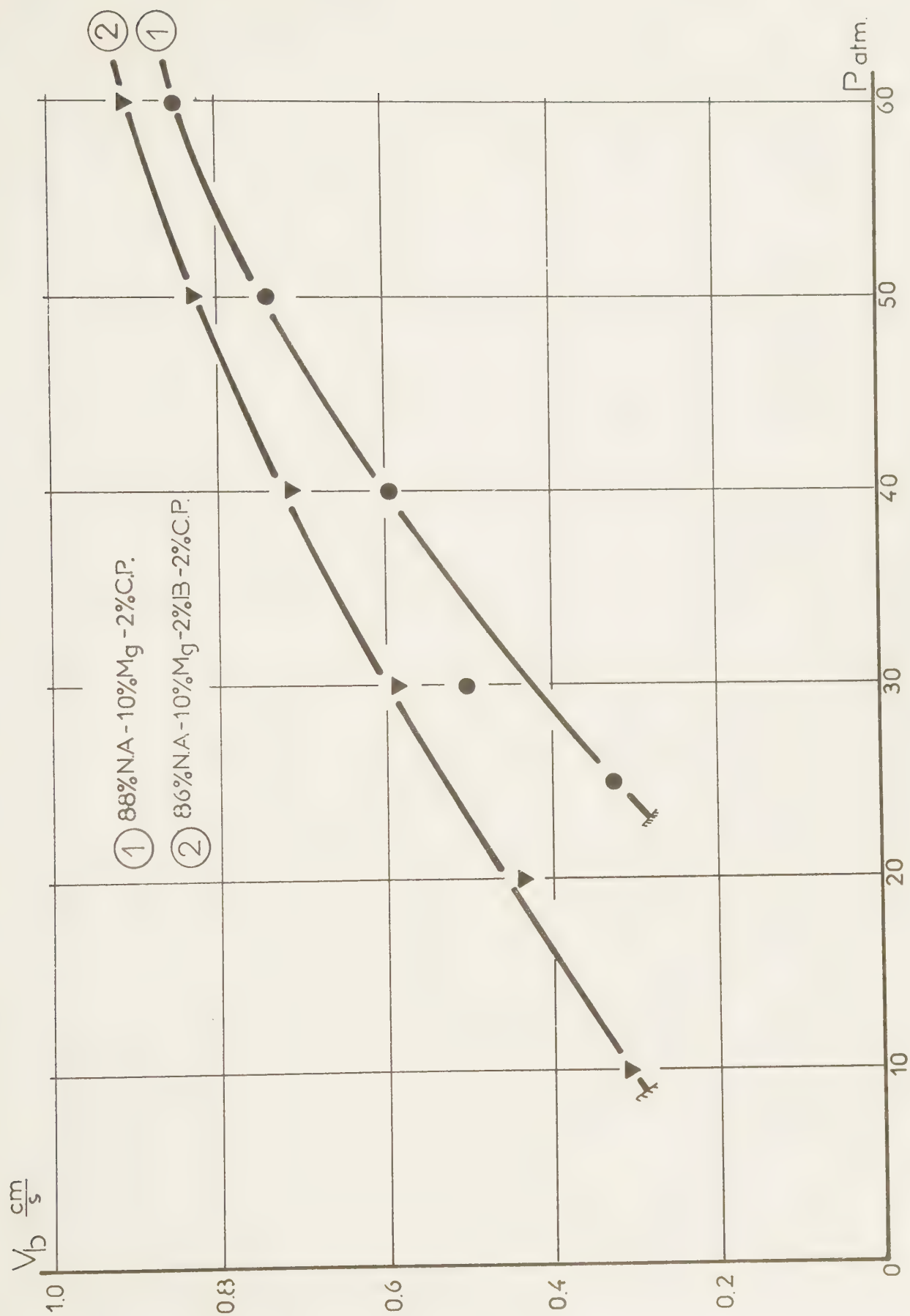


Fig. 51 - $V_b = f(P)$, mélanges NA - Mg

Tableau I

Métal	Masses moléculaires g.mole ⁻¹	Densité $\frac{g}{cm^3}$	Temp. de fusion °K	Chaleur de fusion cal.g ⁻¹	Temp. d'ébulli- tion °K	Chaleur de vaporisation cal.g ⁻¹	Chaleur spécifique cal.g ⁻¹ °C ⁻¹	Conduc- tivité thermique cal. (cm.s.°C) ⁻¹	Oxyde	Temp. de fusion °K	Temp. d'ébulli- tion °K	Chaleur de combustion cal.g ⁻¹	$\frac{V_o}{V_m}$
Li	6,94	0,53	454	158	1620	4665	0,834	0,17	Li ₂ O	1700	3200	10300	0,58
Be	9,01	1,85	1557	278	2750	8330	0,436	0,38	BeO	2823	4123	15000	1,68
B	10,82	2,3	2450		3950		0,245		B ₂ O ₃	723	2316	13670	
Mg	24,32	1,74	923	86	1381	1330	0,243	0,40	MgO	3075	3350	6000	0,81
Al	26,98	2,7	932	77	2740	2263	0,215	0,49	Al ₂ O ₃	2318	3800	7350	1,45

Propriétés physiques et chimiques des métaux et des oxydes

Tableau II

COMBURANT	masse molaire g/mole	densité g/cm ³	% d'oxygène	chaleur de formation kcal/mole	rapport de mélange stoechiom. ($\frac{m_+}{m_0}$)		
NH_4ClO_4	117,49	1,95	34	- 69,4	Al	Mg	B
KClO_4	138,55	2,52	46	- 103	0,382	0,518	0,154
NH_4NO_3	80,05	1,72	20	- 87,3	0,519	0,702	0,208
KNO_3	101,01	2,11	39	- 117	0,563	0,73	0,225
					0,445	0,61	0,179

Propriétés physiques et chimiques des comburants solides utilisés

Tableau III

RÉACTION	chaleur libérée cal/g	temp. de la réaction °K
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	-538	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	133	770
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	380	1560
$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	110	720
$4\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 3\text{N}_2 + 2\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	328	1390
$8\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 5\text{N}_2 + 4\text{NO} + 2\text{NO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	219	1080
$5\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 4\text{N}_2 + 2\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	392	1470

Modes de décomposition possibles du nitrate d'ammonium d'après TAYLOR[40]

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :
THESE DE : DOCTEUR - INGENIEUR

NOM : . Monsieur COHEN- NIR .
Prénoms : . Ephraïm .
né le 8 Février . 19 42 a . Tel-Aviv . ^t~~de~~ : . Israel

1ère THESE : . " Etude de systèmes propergoliques:combustion de perchlorate
ou de nitrate d'ammonium chargé d'aluminium, de magnésium ou de bore .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : .



Vu et Approuvé

PARIS, le . 16. Juillet 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A.P." or similar, written over a light background.

